

CHIMIA^{ȘI} TEHNOLOGIA FIBRELOR CHIMICE

E. CALISTRU



EDITURA TEHNICĂ

Prof. dr. ing. ELENA CALISTRU
Laureat al Premiului de Stat

CHIMIA ȘI TEHNOLOGIA FIBRELOR CHIMICE

Coordonator științific: DR. SAVIN PETRARIU
Redactor: DR. CECILIA ZARNEANU
Tehnoredactor: VALERIU MOȘA

Am de drept: Editura, București, 1975
Tiraj: 3000 exemplare
Căsuță: 1000

Impresă: Editura Tehnică, București, 1975
Societatea de Editură și Distribuție



EDITURA TEHNICĂ
București — 1975

Lucrarea tratează, sub aspectul principalelor probleme chimice și tehnologice, întreg domeniul fibrelor artificiale și sintetice. În partea generală se fundamentează teoretic fenomenele chimice care au loc în diverse etape ale proceselor tehnologice și se dau soluțiile practice industriale pentru fibrele de bază, urmînd ca apoi la fiecare sortiment să se indice numai modul de lucru și utilajul adecvat. Cartea este împărțită în trei părți :

Din cuprins : Partea I. Generalități despre fibrele chimice ; Condiții de filare ; Proprietățile și structura fibrelor chimice ; Aspecte teoretice fundamentale ale filării din soluție (metoda umedă și uscată) sau din topitură ; Încărcarea cu electricitate statică și metodele de combatere etc. Partea a II-a. Chimia și tehnologia fibrelor artificiale de viscoză-celofibră super-super cord și celofan, fibrele polinozice ; fibrele cuproamoniacale, acetat și fibrele proteice ; fibrele artificiale de natură anorganică — sticlă, metal, ceramică — și noi tipuri de fibră carbon și grafit ; utilizarea fibrelor chimice în domeniul papetar.

Partea a III-a. Chimia și tehnologia fibrelor sintetice : poliamidice, poliesterice, acrilice, poliolefinice etc., sub formă de fire continue, rețele cord, fibre scurte.

Lucrarea cuprinde întregul flux tehnologic, de la materia primă pînă la produsul ambalat, precizînd valorile parametrilor tehnologici care să asigure în bună măsură obținerea produselor cu caracteristici superioare. Problemele legate de utilaje și instalații sînt tratate numai în măsura și la nivelul necesar elucidării unor aspecte tehnologice, indicîndu-se și criteriile pentru alegerea utilajelor.

Atenție deosebită se acordă problemelor legate de încărcarea electrostatică a fibrelor chimice, necesitatea unei ventilații bune cum și măsurile de tehnica securității muncii.

Lucrarea se adresează personalului tehnic-îngineresc din producție, cercetare și proiectare, în a cărui preocupare intră problemele legate de producerea și prelucrarea fibrelor chimice. De asemenea, poate fi folosită și de studenți.

Controlor științific : ing. SANDOR ERVIN

Redactor : ing. CECILIA ZAHARCU

Tehnoredactor : VALERIU MORĂRESCU

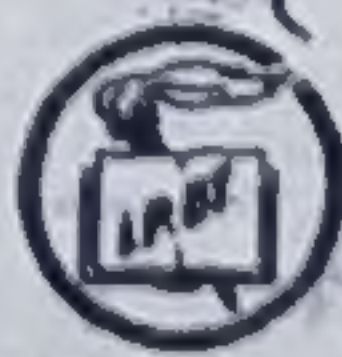
Bun de tipar : 6.06.1975 ; Coli de tipar : 31,75 ;

Tiraj : 960 + 60 + 30 exemplare legate.

C.Z. 677.47(002.2).

Întreprinderea Poligrafică „Banat“, Timișoara, Calea Aradului nr. 1. Republica Socialistă România.

Comanda nr. 72.



Cuvînt introductiv ~~~~~

Dezvoltarea ascendentă a tuturor sectoarelor economiei naționale presupune un continuu progres tehnic, o permanentă documentare și preocupare pentru îmbunătățirea proceselor tehnologice existente și pentru introducerea tehnicii noi.

Apariția lucrării „Chimia și tehnologia fibrelor chimice“, lucrare originală după modul de abordare, reprezintă o contribuție valoroasă la fundamentarea teoretică a fenomenelor și constituie o lucrare de nivel superior care cuprinde sub aspectul principalelor probleme chimice și tehnologice întreg domeniul fibrelor artificiale și sintetice.

Structura lucrării, pe cele trei părți, corespunde intenției de a cuprinde majoritatea problemelor de bază, de a acorda prioritate aspectelor de actualitate, insistîndu-se, în general, asupra tehnologiilor moderne, continui, existente în țară sau străinătate.

Cartea rivalizează cu ultimele tratate apărute pe plan mondial, este rezultatul unei munci susținute, a unei serioase experiențe didactice și științifice și a consultării unei vaste literaturi de specialitate.

Date fiind cele de mai sus, recomand prezenta lucrare ca fiind utilă cadrelor de ingineri, studenților, cercetătorilor și proiectanților care au contingentă cu fibrele chimice.

Ing. **GHEORGHE CARANFIL**

Adjunct al Ministrului Industriei Chimice

Prefață

Industria de fibre chimice are o mare importanță economică, producția de fibre textile crescând an de an, în ritm mereu mai accentuat, în toată lumea. În ultimii 20 de ani s-a înregistrat o schimbare importantă în utilizarea materiilor prime din industria textilă în favoarea fibrelor chimice. Astfel, în 1970 fibrele artificiale și sintetice reprezentau 36% din producția mondială de fibre textile, acest procent fiind în continuă creștere.

Statisticile O.N.U. arată că populația globului se va dubla pînă în anul 2000, în vreme ce producția de fibre chimice și de fibre textile în general se va tripla în același interval. Așa se explică și noile unități de producție ce intră în funcțiune în țara noastră, în cadrul Centralei industriale de fibre chimice.

Industria modernă de fibre chimice are nevoie, pentru continua sa dezvoltare, de o legătură directă cu știința. Trebuie fundamentate teoretic procesele tehnologice variate ce au loc în procesul de obținere și prelucrare a noilor produse.

Prezentul tratat conține trei părți și anume :

Partea I-ii, „Fibre chimice“, cuprinde noțiuni generale de dezvoltare, clasificare, perspective și utilizări ale fibrelor chimice, condițiile cerute polimerilor filabili; structura și proprietățile fibrelor chimice; cîteva aspecte privind încărcarea electrostatică; bazele teoretice ale filării (din soluție — metoda umedă și uscată — și din topitură); structura supramoleculară a celulozei.

Partea a II-a „Chimia și tehnologia fibrelor chimice artificiale“ dezvoltă pe larg fibrele celulozice tip viscoză și mai puțin fibrele acetat și cupro, funcție de importanța acestora și în final fibrele din nitrat de celuloză. Se tratează apoi în continuare fibrele artificiale pe bază de proteine (animale și vegetale) și într-o măsură mai mare fibrele artificiale de natură anorganică (sticlă, carbon și grafit, ceramice și metalice). În încheiere se discută îmbunătățirea produselor papetare prin înlocuirea parțială a pastei de lemn cu fibre chimice.

Partea a III-a cuprinde „Chimia și tehnologia fibrelor sintetice“. În această ultimă parte, dată fiind abundența de material documentar în limba română — „Noutăți în direcția fibrelor poliamidice și poliacrilonitrilice“, publicație internă a C.F.S. Săvinești, Caietele selective privind fibrele poliesterice ale C.F.S. Iași și prezența a numeroase reviste documentare din alte țări, în rețeaua de biblioteci tehnice din R.S.R. — s-au tratat succint fibrele sintetice de mare tonaj, punîndu-se accent pe fibrele poliuretanice elastice; unele aspecte ale cordurilor pentru anvelope (pe suport poliami-

dic, poliesteric sau din amestec ; cordurile din sticlă, oțel etc.). În încheiere, dat fiind ponderea pe care o va atinge în viitor (mondial cât și intern) fibrele polipropilenice și cele poliolefinice în folii, s-a insistat asupra acestor capitole.

Scopul tratatului de față este de a prezenta stadiul actual al cercetărilor și tehnicii, în domeniul fibrelor chimice. Trebuie menționat că o astfel de expunere, oricât de detaliată, nu poate fi completă, deoarece se bazează în esență pe lucrări publicate și lucrările proprii de cercetare științifică, fiind îngrădită de spațiul pus la dispoziție. Așa stînd lucrurile și ținînd seama de faptul că lucrarea întrunește într-un singur volum chimia și tehnologia tuturor fibrelor chimice, este normal ca să aibă o serie de lipsuri. Confruntarea cu specialiștii din sectorul de producere a fibrelor, cât și a celor din sectorul de prelucrare a acestor materii prime mereu noi, le va scoate în evidență. În măsura în care aceste lipsuri vor fi semnalate, prin corectarea lor, se va ajunge la o carte de nivel superior care să poată folosi cadrelor din producție, cercetare și învățămînt.

Mulțumind pentru grija depusă în efectuarea controlului științific al lucrării autoarea speră că tratatul înlătură o lacună destul de simțită în literatura tehnică a fibrelor chimice din țara noastră.

Autoarea

Cuprins

Partea întâi Fibre chimice

I. Generalități asupra fibrelor chimice	17
I.1. Dezvoltarea generală a fibrelor chimice	17
I.2. Dezvoltarea industriei de fibre chimice din țara noastră	19
I.3. Clasificarea fibrelor textile	21
I.4. Perspective în industria fibrelor chimice	23
I.4.1. Perspective în industria de fibre artificiale	26
I.4.2. Perspective în industria de fibre sintetice	28
I.5. Tendințe în domeniul materiilor prime pentru fibre chimice	29
I.5.1. Materii prime folosite la fabricarea fibrelor artificiale	30
I.5.2. Materii prime folosite la fabricarea fibrelor sintetice	32
I.6. Aspecte ale competiției dintre fibrele naturale și cele chimice	33
I.7. Cheltuieli pentru cercetare și dezvoltare în domeniul fibrelor chimice	35
I.8. Noi domenii de utilizare a fibrelor chimice	36
II. Condițiile principale pe care trebuie să le îndeplinească polimerii pentru a fi filabili	38
II.1. Masa moleculară	39
II.2. Forma macromoleculelor	40
II.3. Prezența grupelor funcționale polare	41
II.4. Solubilitatea și topirea	42
II.5. Capacitatea de orientare și de cristalizare	43
II.6. Accesibilitatea materiilor prime	43
III. Proprietățile fibrelor chimice	43
III.1. Caracteristicile geometrice	44
III.2. Proprietățile fizice	45
III.3. Proprietățile chimice și fizico-chimice	46
III.3.1. Conținutul de umiditate	46
III.3.2. Caracteristicile de colorare	47
III.3.3. Umflarea	48
III.4. Comportare mecanică	48
III.4.1. Densitatea liniară	49
III.4.2. Comportarea efort-deformare	50
III.4.3. Rigiditatea	50
III.4.4. Elasticitatea	51
III.4.5. Durabilitatea	51
III.4.6. Comportarea la deformare	52
IV. Structura fibrelor chimice	52
IV.1. Aspecte generale	52
IV.2. Fibrele voluminoase și supraelastice	55
IV.3. Structura și vopsirea fibrelor	55
IV.4. Structura fibrelor și secțiunea transversală	57

V. Încărcarea electrostatică a fibrelor chimice	59
V.1. Caracteristicile electrice ale fibrelor chimice	59
V.2. Evitarea încărcării cu electricitate statică a fibrelor chimice	64
VI. Bazele teoretice ale formării fibrelor chimice	65
VI.1. Metode de formare	65
VI.1.1. Filarea din soluție	66
VI.1.2. Filarea din topitură	67
VI.1.3. Formarea din materiale termoplastice înmulate	67
VI.2. Elementele de lucru ale mașinilor de filat	68
VI.3. Morfologia fibrelor și cristalelor la formare	74
VI.3.1. Factorii care influențează morfologia cristalului	75
VI.3.2. Gradul de cristalinitate	76
VI.3.3. Topirea polimerilor	76
VI.3.3.1. Scăderea punctului de topire. Cristalele mici	77
VI.3.3.2. Substanțe străine	78
VI.3.3.3. Punctul de topire	79
VI.3.3.4. Procesul de topire. Cristale cu capete perechi	79
VI.3.3.5. Scăderea punctului de topire. Capetele catenelor	80
VI.3.3.6. Cristale mici	80
VI.3.3.7. Domeniul de topire	80
VI.3.3.8. Topirea și recristalizarea	82
VI.3.4. Topirea cristalelor în solvenți (dizolvarea)	82
VI. 3.5. Determinarea punctelor de topire ale polimerilor	85
VI.3.6. Dependența dintre structura cristalului și a lichidului	84
VI.4. Tranziția sticloasă și formarea fibrei	85
VI.5. Aspecte fundamentale ale filării uscate din soluție	86
VI.5.1. Prepararea soluției de filare	87
VI.5.1.1. Dizolvarea	87
VI.5.1.2. Adaosurile	88
VI.5.1.3. Concentrația	88
VI.5.1.4. Filtrarea	89
VI.5.2. Filarea	90
VI.5.2.1. Celula de filare clasică	93
VI.5.2.2. Celula de filare cu circuit închis	95
VI.5.2.3. Teoria formării filamentului	96
VI.5.3. Bobinarea	98
VI.5.4. Etirarea	100
VI.5.4.1. Etirarea la filare	100
VI.5.4.2. Etirarea ulterioară	102
VI.5.4.3. Fixarea filamentelor etirate ulterior	108
VI.5.4.4. Efectele etirării ulterioare	104
VI.6. Aspecte fundamentale ale filării din topitură. Caracteristicile generale ale procesului de filare din topitură	105
VI.6.1. Comportarea reologică a topiturilor filabile și efectul asupra filării	107
VI.6.2. Condițiile de răcire și distribuirea temperaturii de-a lungul liniei de filare	110
VI.6.3. Profilul jetului de polimer și distribuirea vitezelor	113
VI.6.4. Orientarea moleculară	118
VI.6.5. Cristalinitatea	121
VI.6.6. Efectul orientării și cristalinității asupra comportării fibrelor neetirate	126
VI.7. Condiții de filare nestaționare și fibre neuniforme	129
VI.8. Filarea fibrelor profilate și bicomponente	136
Bibliografie	139

Partea a doua

Chimia și tehnologia fibrelor artificiale

VII. Fibre artificiale celulozice tip viscoză	143
VII.1. Generalități	143
VII.2. Domenii de utilizare	146
VII.3. Principiile tehnice ale procedului	149
VII.3.1. Secția de preparare pentru viscoză sau preparția chimică	149
VII.3.2. Filarea	150
VII.3.3. Finisajul fibrei	151
VII.3.3.1. Spălarea firelor	152
VII.3.3.2. Spălarea celofibrei	153
VII.4. Prelucrarea textilă	153
VII.5. Procedul continuu de filare a firelor	154
VII.6. Materiile prime pentru fabricarea celulozei	157
VIII. Proprietățile celulozelor și influența lor asupra procedului viscoză	159
VIII.1. Forme de livrare și combinație	159
VIII.2. Morfologia fibrelor de celuloză	162
VIII.3. Capacitatea de reacție a celulozei pentru viscoză	163
VIII.4. Însușirile celulozei și filtrarea viscozei	165
VIII.4.1. Comportarea fibrelor individuale ale celulozei în procesul chimic de obținere a viscozei	165
VIII.4.2. Starea foi de celuloză	167
VIII.4.3. Componentii necelulozici ai celulozei	168
VIII.4.3.1. Apa	168
VIII.4.3.2. Lignina	169
VIII.4.3.3. Substanțe minerale	169
VIII.4.3.4. Rășini, ceruri și grăsimi	169
VIII.4.3.5. Hidrații de carbon necelulozici	170
VIII.5. Influența proprietăților celulozei asupra procedului de filare	171
VIII.5.1. Rășini, ceruri, grăsimi	171
VIII.5.2. Adaos de agenți auxiliari	171
VIII.5.3. Substanțe minerale	172
VIII.6. Influența proprietăților celulozei asupra calității produselor filate	172
VIII.6.1. Componentii cu grad scăzut de polimerizare din celuloză	173
VIII.6.2. Componenti cu grad superior de polimerizare din celuloză	174
VIII.6.3. Conținutul de grupe cromofore	174
VIII.6.4. Rășini, ceruri și grăsimi	175
VIII.6.5. Influența uniformității viscozității asupra calității viscozei	175
VIII.7. Componenti și proprietăți ale celulozei care influențează randamentul în fibre filate	175
VIII.8. Alte proprietăți ale celulozei și substanțe de adaos, care pot acționa asupra desfășurării procesului de viscozare	176
IX. Bazele teoretice ale procesului viscoză	177
IX.1. Structura moleculară a celulozei	177
IX.1.1. Structura chimică a moleculei de celuloză și constituția ei	177
IX.1.2. Grupe finale, grupe străine și locuri libere afinate	179
IX.1.3. Celuloze modificate, reticulări, polimeri micști	180
IX.1.4. Mărimea moleculei	180
IX.1.4.1. Gradul de polimerizare	180
IX.2. Structura supramoleculară a celulozei	182
IX.2.1. Structura policristalină	182
IX.2.2. Celula elementară	183
IX.2.3. Cristalitul	185
IX.2.4. Gradul de cristalinitate	186

IX.2.5. Orientarea	188
IX.2.6. Perioade lungi, fibre model	189
IX.2.7. Elemente constructive mai înalte	190
IX.2.8. Sisteme de spații goale, densitatea și suprafața lor interioară	193
IX.2.9. Supratexturile unor celuloze	196
IX.3. Influența structurii macromoleculare a celulozei asupra modului ei de reacție	198
IX.3.1. Comportarea celulozei față de apă	200
IX.3.2. Comportarea celulozei față de vaporii de apă	206
X. Preparația chimică	211
X.1. Alcalizarea prin scufundare	211
X.1.1. Generalități	211
X.1.2. Gradul de presare	213
X.1.3. Calcularea mărimii șarjei	213
X.1.4. Insușirea de plutire a foilor de celuloză și influența vitezei de umplere cu leșie	214
X.1.5. Influența tensiunii superficiale a leșiei	217
X.1.6. Uniformitatea alcalizării	219
X.1.7. Analiza foilor de celuloză alcalizată	221
X.2. Alcalizare prin amestecare	223
X.3. Agenții chimici folosiți în fabricarea fibrelor tip viscoză	226
X.4. Alcaliceluloza — modul de obținere	230
X.4.1. Degradarea celulozei înainte de alcalizare	231
X.4.2. Degradări în timpul alcalizării	231
X.4.2.1. Degradări datorite temperaturii ridicate a leșiei	232
X.4.2.2. Descompunerea prin aerisirea pastei	233
X.4.2.3. Degradarea prin adaos de agenți de oxidare în leșia de alcalinizare. Prematuraj chimică	234
X.4.3. Degradarea după alcalizare	236
X.4.3.1. Descompunerea prin temperatură înaltă de defibrare	236
X.4.3.2. Depolimerizarea prin maturarea alcalicelulozei	236
X.4.4. Descompunerea structurală a alcalicelulozei	240
X.4.5. Utilajul utilizat în pregătirea alcalicelulozei prin proces continuu pentru esterificare	241
X.5. Obținerea viscozei	243
X.5.1. Prepararea xantogenatului de celuloză	243
X.5.2. Dizolvarea xantogenatului	248
X.5.2.1. Factorii care influențează starea de dizolvare a viscozei	248
X.5.3. Filtrarea și dezaerarea viscozei	250
X.6. Filabilitatea viscozei, respectiv proprietatea de a forma fibre	252
X.7. Coagularea, gelifierea și sinereza	254
X.7.1. Coagularea	254
X.7.2. Gelifierea	258
X.7.3. Sinereza	259
X.8. Maturaj viscozei	260
X.8.1. Procesele chimice la maturaj	260
X.8.1.1. Reacțiile xantogenatului	263
X.8.1.2. Reacții secundare	264
X.8.2. Procese chimico-coloidale la maturaj	264
X.8.2.1. Modificarea viscozității	265
X.8.2.2. Tendința de coagulare	267
XI. Filarea viscozei (formarea firului)	267
XI.1. Băile de filat	269
XI.1.1. Băile de filat pentru filarea într-o singură baie	269
XI.1.1.1. Băi de filat fără zinc	270
XI.1.1.2. Băi de filat cu conținut de zinc	273
XI.1.2. Băile de filat pentru filarea în mai multe băi	274
XI.2. Procese reologice în timpul filării	

XI.3. Procese de difuzie la filat	275
XI.4. Efectul manta-miez	277
XII. Finisarea fibrelor tip viscoză	280
XII.1. Apa pentru băile de spălare	280
XII.2. Neutralizarea prin spălare	280
XII.3. Desulfurarea	281
XII.3.1. Desulfurarea cu sulfit de sodiu	281
XII.3.2. Desulfurarea cu hidroxid de sodiu și sulfură de sodiu	282
XII.4. Albirea	282
XII.4.1. Albirea în baia de avivare	282
XII.4.2. Albirea în băi separate	282
XII.4.2.1. Albirea alcalină cu apă oxigenată	283
XII.4.2.2. Albirea acidă cu apă oxigenată	283
XII.4.2.3. Albirea cu hipoclorit de sodiu	283
XII.4.2.4. Albirea cu clorit de sodiu	283
XII.4.2.5. Agenți pentru albire optică	284
XII.5. Avivarea	284
XII.5.1. Avivarea mătăsii artificiale tip viscoză	284
XII.5.2. Avivarea firului cord	284
XII.6. Deshidratarea și uscarea fibrelor	285
XII.6.1. Eliminarea apei prin deshidratare	285
XII.6.2. Uscarea	286
XIII. Particularități în filarea și finisarea celofibrelor	287
XIII.1. Parametrii viscozei și ai băii de filare	287
XIII.2. Modul de tratare	287
XIII.2.1. Tăierea acidă	287
XIV. Fibrele polinozice	290
XV. Fabricarea peliculelor de viscoză (celofan)	302
XV.1. Cerințele față de viscoza necesară obținerii de pelicule	303
XV.2. Mașina de celofan	303
XV.3. Finisarea peliculelor de viscoză	306
XV.4. Pelicule de viscoză rezistențe față de apă	309
XVI. Stația de acid	309
XVI.1. Regenerarea băii de filare	311
XVI.2. Evaporarea băii de filare	314
XVI.3. Cristalizarea sulfatului de sodiu din baia de filare	316
XVII. Metode pentru îndepărtarea substanțelor vătămătoare în industria viscozei	317
XVIII. Tehnologia fabricării mătăsii acetat	320
XVIII.1. Producerea acetil celulozei	320
XVIII.2. Regulile procesului de acetilare a celulozei	323
XVIII.2.1. Acetilarea în mediul eterogen	324
XVIII.2.2. Acetilarea în mediul omogen	324
XVIII.3. Proprietățile principale ale acetilcelulozei	326
XVIII.3.1. Masa moleculară	326
XVIII.3.2. Gradul de esterificare	326
XVIII.3.3. Omogeneitatea chimică și fizică	327
XVIII.3.4. Proprietățile soluțiilor de filare	327
XVIII.3.5. Stabilitatea termică	327
XVIII.4. Fabricarea firelor de mătase acetat	328
XVIII.4.1. Prepararea soluției de filare	328
XVIII.4.2. Filarea firului acetat	329
XVIII.4.3. Trăatarea firului acetat	330
XVIII.5. Producerea fibrelor scurte acetat	330

XVIII.5.1. Filarea fibrelor scurte prin procedeul uscat	330
XVIII.5.2. Producerea fibrelor scurte prin procedeul umed	330
XVIII.6. Acetilarea fibrelor scurte tip viscoză	331
XVIII.7. Proprietățile fibrelor acetat	332
XVIII.7.1. Rezistența la rupere	332
XVIII.7.2. Alungirea	332
XVIII.7.3. Absorbția umidității, spălarea produselor	332
XVIII.7.4. Stabilitatea la abraziune și deformare multiplă	333
XVIII.7.5. Rezistența la temperaturi ridicate și stabilitatea la lumină	333
XVIII.7.6. Densitatea	333
XVIII.7.7. Vopsirea fibrelor acetat	333
XVIII.8. Utilizările fibrelor acetat	334
XVIII.9. Modificarea proprietăților fibrelor acetat	334
XVIII.9.1. Modificarea structurală	334
XVIII.10. Producerea fibrelor din amesecuri de acetil celuloză cu polimeri sintetici	336
XVIII.10.1. Modificarea chimică	336
XIX. Fibre din triacetat de celuloză	337
XIX.1. Istoric și importanță economică	337
XIX.2. Etapele de obținere a triacetatului de celuloză	337
XIX.2.1. Procedece continui	338
XIX.2.2. Proprietățile triacetatului de celuloză	338
XIX.3. Fabricarea fibrei din triacetat de celuloză	338
XIX.3.1. Filarea uscată	339
XIX.3.2. Filarea umedă	340
XIX.4. Proprietăți fizice	341
XIX.5. Proprietăți chimice	342
XIX.6. Morfologia	342
XIX.7. Prelucrarea fibrelor acetat	343
XIX.7.1. Procese textile	343
XIX.7.2. Vopsirea triacetatului de celuloză	343
XIX.7.3. Finisarea produselor triacetat	343
XX. Tehnologia obținerii fibrelor celulozice artificiale cupro-amoniacale	344
XX.1. Istoric	344
XX.2. Filarea în scule	345
XX.3. Procese de filare continui	346
XX.4. Utilizări	347
XXI. Chimia și tehnologia fibrelor artificiale proteice	348
XXI.1. Materia primă	348
XXI.2. Obținerea fibrelor proteice și proprietățile lor	351
XXI.3. Diferitele tipuri de fibre artificiale proteice	353
XXI.3.1. Fibrele din caseină	353
XXI.3.2. Fibre proteice vegetale	354
XXI.3.2.1. Fibre din zeimă (Vicara)	355
XXI.3.2.2. Fibre din proteine de arahide	356
XXI.3.2.3. Fibre proteice din soia	356
XXI.3.2.4. Fibre proteice din ricin	357
XXII. Fibre artificiale de natură anorganică	357
XXII.1. Procedece tehnologice de obținere a fibrelor de sticlă	359
XXII.2. Proprietățile fibrelor de sticlă	360
XXII.3. Tehnologia de fabricație a materialelor fibroase din sticlă cu structură anizotropă	362
XXII.4. Domeniile de întrebuințare ale fibrelor din sticlă	362
XXIII. Noi fibre chimice de origine minerală cu perspective de dezvoltare în viitor. Fibre carbon și fibre grafit	363
XXIII.1. Metode de fabricare	368

XXIII.1.1. Fabricarea fibrelor de carbon și grafit din fibre poliacrilonitrilice	369
XXIII.1.2. Fabricarea fibrelor de carbon și grafit din fibre de celuloză regenerată	369
XXIII.1.3. Obținerea fibrelor carbon și grafit din alte tipuri de fibre	370
XXIII.1.4. Obținerea fibrelor carbon și grafit din gudroane, smoală și policlorură de vinil în stare topită	370
XXIII.2. Chimismul formării fibrelor carbon din poliacrilonitril și structura lor	370
XXIII.3. Tratamentele superficiale la care sînt supuse fibrele	373
XXIII.4. Tehnologia de fabricare a fibrelor carbon și grafit	374
XXIII.5. Situația economică a fibrelor carbon	375
XXIII.6. Proprietățile și clasificarea noilor fibre	376
XXIII.7. Utilizarea fibrelor carbon și grafit	377
XXIV. Utilizarea fibrelor chimice în domeniul papetar	378
XXIV.1. Utilizarea celofibrei în fabricarea hîrtiei	379
XXIV.1.1. Proprietățile hîrtilor ce conțin și celofibră	380
XXIV.2. Modul de lucru cu celofibra	383
Bibliografie	385

Partea a treia

Chimia și tehnologia fibrelor sintetice

XXV. Aspecte generale	397
XXV.1. Istoric	397
XXV.2. Tendințe de dezvoltare	398
XXV.3. Fizica polimerilor, element de bază pentru obținerea de fibre cu proprietăți îmbunătățite	398
XXV.4. Procedee tehnologice noi	399
XXV.5. Fibre sintetice : profilate și goale în interior	400
XXV.5.1. Fibre cu secțiune trilobală	401
XXV.5.2. Fibre cu secțiune în formă de stea cu cinci colțuri	402
XXV.5.3. Fibre profilate cu secțiunile de stea cu zece colțuri	402
XXV.5.4. Fibre goale în interior	403
XXV.6. Clasificarea fibrelor sintetice	405
XXV.6.1. Clasificarea chimică	405
XXV.6.2. Clasificarea practică	406
XXVI. Fibre sintetice heterocatenare	406
XXVI.1. Fibrele poliamidice	406
XXVI.2. Diferitele întrebuințări ale poliamidelor	409
XXVI.2.1. Fire poliamidice texturate	409
XXVI.2.2. Tricoturi din urzeală	410
XXVI.2.3. Ciorapi pentru femei	410
XXVI.2.4. Noi fire experimentale poliamidice pentru bluze și rochii	411
XXVI.2.5. Fire pentru tricotat manual	411
XXVI.2.6. Fire pentru covoare	411
XXVI.2.7. Utilizarea firelor poliamidice în scopuri tehnice	412
XXVI.2.8. Utilizarea fibrelor sintetice din poliamidele 11 și 12	412
XXVI.3. Procesul tehnologic de obținere a fibrelor sintetice poliamidice	413
XXVI.4. Proprietățile e policaprolactamei	413
XXVI.5. Procedee de filare a poliamidelor	416
XXVI.5.1. Procedeeul de filare cu grătar	416
XXVI.6. Preluarea firului pe bobine	420
XXVI.6.1. Condiționarea	421
XXVI.6.2. Uleiarea	421
XXVI.6.3. Bobinarea și viteza de filare	421
XXVI.7. Instalația de filare pentru fibre scurte relon	422

XXVI.8. Instalațiile anexe ale filaturii	423
XXVI.8.1. Încălzirea mașinii de filat	423
XXVI.8.2. Instalația de purificare a azotului	425
XXVI.9. Finisajul chimic și textil al fibrelor	427
XXVI.9.1. Prerăsucirea	427
XXVI.9.2. Răsucirea și tipuri de mașini de răsucit	428
XXVI.9.2.1. Mașină de răsucit cu inele	429
XXVI.9.2.2. Mașină de răsucit cu etaje	430
XXVI.9.3. Spălarea și fixarea	431
XXVI.9.4. Stoarcerea, uscarea și condiționarea	433
XXVI.9.5. Bobinarea și sortarea	433
XXVI.10. Prelucrări speciale pentru fibrele scurte	435
XXVI.10.1. Încrêțirea fibrelor	435
XXVI.10.1.1. Procedee chimice de încrêțire	435
XXVI.10.1.2. Procedee fizice de încrêțire	435
XXVI.10.2. Termofixarea	436
XXVI.10.3. Tăierea	437
XXVI.10.4. Defibrarea	437
XXVI.11. Climatizarea în secțiile de filare și finisare textilă	437
XXVI.12. Obținerea firelor poliamidice pentru rețele-cord	439
XXVI.12.1. Tehnologia fabricării firelor cord	439
XXVII. Fibre din poliuretani	440
XXVII.1. Formarea polimerilor tip Spandex	441
XXVII.1.1. Acțiunea diaminelor	442
XXVII.1.2. Acțiunea alcoolilor bifuncționali	442
XXVII.2. Filarea	443
XXVII.2.1. Filarea uscată	443
XXVII.2.2. Filarea umedă în baia de precipitare apoasă	443
XXVII.2.3. Filarea chimică	445
XXVII.3. Varietăți comerciale de fire poliuretanice	443
XXVII.4. Proprietăți și întrebuințări ale fibrelor poliuretanice	444
XXVIII. Fibrele poliesterice	447
XXVIII.1. Aspecte generale	447
XXVIII.1.1. Structura chimică a fibrelor poliesterice	447
XXVIII.1.2. Structura fizică	448
XXVIII.1.3. Proprietățile de vopsire ale polietilentereftalatului	449
XXVIII.1.4. Proprietățile mecanice	450
XXVIII.1.5. Capacitatea de contracție	450
XXVIII.2. Tehnologia de obținere	452
XXVIII.2.1. Procesul tehnologic de obținere a firelor	452
XXVIII.2.2. Fabricarea fibrelor poliesterice	453
XXVIII.3. Însușirile fibrelor poliesterice și utilizările lor	454
XXVIII.4. Articole tehnice din fibre poliesterice	457
XXVIII.4.1. Caracteristicile fibrelor poliesterice speciale și tipuri de fibre destinate producției de articole tehnice	457
XXVIII.5. Fibra poliesterică Terom	458
XXIX. Rețele de cord din fire chimice	459
XXIX.1. Consumul cordului în industria anvelopelor	459
XXIX.2. Aspecte tehnice ale utilizării cordului în industria anvelopelor	461
XXIX.3. Cordul din viscoză	463
XXIX.4. Cordul poliamidic	463
XXIX.5. Cordul poliesteric	464
XXIX.6. Cordul cu fibre de sticlă	465
XXIX.7. Cordul de oțel	467

XXX. Fibre sintetice carbocatenare	460
XXX.1. Fibre acrilice	462
XXX.1.1. Comonomeri utilizați cu acrilonitril	470
XXX.1.2. Polimerizarea	470
XXX.2. Formarea fibrelor poliacrilonitrilice	472
XXX.3. Structura fibrelor poliacrilonitrilice poroase	475
XXX.3.1. Structura fibrelor poliacrilonitrilice filate din dimetilformamidă pe cale umedă	477
XXX.3.2. Structura fibrelor poliacrilonitrilice filate din rodanură	477
XXXI. Fibre pe bază de poliolefine	479
XXXI.1. Polietilena	479
XXXI.2. Politetrafluoretilena	480
XXXI.3. Fibra Ftorlon	484
XXXII. Fibre din derivați vinilici	484
XXXII.1. Fibre din alcool polivinilic	484
XXXII.2. Fibre din clorură de polivinil	485
XXXII.3. Fibre din policlorură de vinil clorurată suplimentar	486
XXXIII. Fibre din copolimeri	490
XXXIII.1. Vinyon și Dynel	490
XXXIII.2. Saran	491
XXXIII.3. Cianura de poliviniliden	492
XXXIII.4. Florura de poliviniliden	492
XXXIII.5. Situația actuală a polimerilor și copolimerilor vinilici	492
XXXIV. Fibre polipropilenice	493
XXXIV.1. Fibre textile din polipropilenă izotactică	493
XXXIV.2. Procesul tehnologic de obținere a fibrelor polipropilenice	494
XXXIV.2.1. Extruderea din topitură	494
XXXIV.2.2. Extruderea în mediul umed	496
XXXIV.2.3. Extruderea în mediul uscat	496
XXXIV.3. Parametri structurali și proprietățile fibrelor polipropilenice	497
XXXIV.4. Caracteristici fizico-mecanice și chimice ale fibrelor din polipropilenă izotactică	498
XXXIV.5. Domeniile de utilizare a fibrelor poliolefinice	501
XXXIV.6. Încercări de vopsire a fibrelor polipropilenice	503
XXXIV.7. Fibre poliolefinice din folii	503
Bibliografie	505

FIBRE CHIMICE

I. Generalități asupra fibrelor chimice

I.1. Dezvoltarea generală a fibrelor chimice

Descoperirea fibrelor chimice și dezvoltarea industriei acestora este o etapă importantă în istoria chimiei macromoleculare, fiind legată direct de progresul general realizat în chimia modernă.

A fost necesară acumularea unor cunoștințe fundamentale asupra structurii polimerilor și a fibrelor naturale, demonstrarea structurii filiforme a macromoleculelor, dezvoltarea cunoștințelor despre sinteza și proprietățile chimice și fizice ale compușilor macromoleculari, pentru a fundamenta obținerea de fibre pe cale chimică. S-a demonstrat posibilitatea de a realiza fibre atât pe baza prelucrării unor polimeri naturali, cât și pe baza unor polimeri sintetizați, plecând de la substanțe simple [1].

Studiul, în secolul XVIII, a modului în care viermele de mătase produce firul și încercările de a reproduce acest proces în secolul XIX a condus la dezvoltarea unor idei fără aplicații practice.

S-au continuat cercetările asupra constituției fibrelor naturale și s-au scos în evidență unele condiții pe care trebuie să le satisfacă o substanță pentru a permite transformarea ei în fibre chimice. Astfel, tendința pe care o au unele substanțe aflate în soluție de a da filamente, a dus pe unii cercetători la ideea obținerii pe această cale a unor fibre destinate industriei textile și tehnicii.

Despre realizarea unui fir textil, pe cale chimică, se poate vorbi începând din anul 1878, când s-au obținut eșantioane de fire continue prin filarea unei soluții de nitrat de celuloză în amestec de alcool-eter și coagularea în apă (H. Chardonnet). A urmat construirea în 1890 a primei uzine de fibre chimice la Bessançon (Franța) și cu aceasta lua naștere industria fibrelor chimice care s-a dezvoltat neîncetat pînă în prezent.

Principiul tehnologic, folosit la obținerea acestor fire de mătase nitro cuprindea prepararea unei soluții vîscoase, presarea acestei soluții prin orificiile foarte fine ale filierei, în scopul formării fibrei, finisarea și răsucirea ulterioară a firului obținut.

Proprietățile explozive ale fibrelor de nitro-celuloză au constituit o piedică în dezvoltarea lor industrială și deși s-au făcut eforturi în direcția obținerii de fibre neinflamabile, procedeul a fost părăsit.

Metoda de fabricare a fibrei artificiale celulozice, pe baza prelucrării soluției de xantogenat de celuloză în hidroxid de sodiu — soluția de viscoză — a fost elaborată în anul 1891, iar prima fabrică în acest gen a intrat în funcțiune în 1905. Concomitent cu fibrele de viscoză apar pe piață și fibrele cuproamoniace.

În timp ce procedeele pentru obținerea fibrelor cupro-amoniace și îndeosebi ale viscozei se perfecționează, la sfârșitul primului război mondial apare metoda de fabricare a fibrei acetat pe baza prelucrării soluțiilor de acetilceluloză în acetonă.

Timp de câteva decenii, celuloza a fost singura materie primă întrebuințată la fabricarea fibrelor chimice. În anul 1935 „Snia Viscoza” reușește să fabrice primele fibre din lână artificială de origine animală „Lanitalul”. Extrăgând cazeina din lapte, dizolvând-o într-o soluție de sodă caustică, obține un colodiu vâscos, filabil, din care cazeina poate fi apoi reprecipitată prin acțiunea unui acid.

Fibrele chimice enumerate fac parte dintre fibrele artificiale deoarece se pleacă de la polimeri naturali, bumbacul și celuloza de lemn pe de o parte și proteine pe de altă parte.

Începînd cu cel de al treilea deceniu al secolului nostru, chimiștii și-au îndreptat atenția spre producerea prin sinteză a polimerilor înalți, liniari, apți pentru întrebuințări textile, așa cum au făcut pentru mase plastice și cauciuc, deoarece toate aceste substanțe rezultă prin aceeași tehnică de preparare, și diferențierile în proprietăți textile, plastice sau elastice depind numai de constituția chimică a macromoleculelor și de forma rețelei. Datorită acestei activități de prospectare științifică, s-au obținut progrese remarcabile în teoria compușilor macromoleculari și au fost sintetizați un număr mare de polimeri cu utilizări în cele mai diferite domenii. Se poate considera că prima fibră textilă industrializată a fost fibra poliamidică pe bază de polihexametilen-adipamidă în urma cercetărilor lui Carothers [2].

Studiind în mod sistematic aplicarea la domeniul compușilor macromoleculari a reacției de condensare, Carothers a reușit să sintetizeze câteva clase de polimeri sintetici dintre care cele mai importante sînt poliamidele și poliesterii. Împreună cu Hill el a pus în evidență posibilitatea de a trage fire din topitura unor poliesteri sintetici și etirarea la rece a acestor fire, descoperind în felul acesta principiul transformării polimerilor sintetici termoplastici din topitură, în fibre, și posibilitatea îmbunătățirii proprietăților acestor fibre prin etirare. Pe baza cercetărilor efectuate, concernul Du Pont din S.U.A. a construit în 1939 la Seaford, prima uzină de fibre sintetice pe bază de polihexametilen-adipamidă, cunoscută sub denumirea comercială de „Nylon”.

Paralel cu aceasta, chimistul german Schlack și se pare că independent de acesta, și alți cercetători, au reușit să polimerizeze ϵ -caprolactama. Ast-

fel între anii 1940—1943 s-au pus bazele industrializării unei noi fibre poliamidice pe bază de ϵ -policapro-amidă cunoscută sub diferite denumiri comerciale : Perlon, Capron, Lilion, Relon.

Încă în anii 1932—1936 în Germania s-au introdus în fabricație fibre sintetice pe bază de policlorură de vinil clorurată suplimentar și copolimeri ai clorurii de vinil, a căror producție s-a limitat însă la cantități mici.

În anii celui de al doilea război mondial, H. Rein a obținut fibre sintetice poliacrilonitrilice descoperind ca dizolvant adecvat dimetil-formamidă, care a permis filarea din soluție. Dezvoltarea industrială pentru producerea fibrelor poliacrilonitrilice, a fost realizată în S.U.A. de către Du Pont, iar în Germania de către Bayer.

Fibra sintetică poliesterică pe bază de polietilen-tereftalat a apărut în anul 1941 ca urmare a cercetărilor lui Whinfield și Dickson și a fost industrializată sub denumirea comercială de „Terylene“ de către concernul englez I.C.I. și „Dacron“ de către Du Pont.

În ultimii ani au apărut numeroase noi tipuri de fibre, care însă nu toate au căpătat dezvoltare industrială. Printre cele mai importante trebuie menționate fibrele pe bază de alcool polivinilic, fibrele poliamidice pe bază de acid aminoenantic obținute prin telomerizare, fibrele pe bază de politetraflor-etilenă, polimeri fluoroclorurați, fibrele pe bază de poliuretani, poliformaldehide etc. [3].

Trebuie menționate în mod deosebit fibrele din polipropilenă izotactică, realizate pe baza lucrărilor lui G. Natta, care demonstrează strînsa interdependență existentă între dezvoltarea industriei fibrelor sintetice și cea a chimiei macromoleculare, legat de tendința de a verifica posibilitatea de utilizare în domeniul fibrelor sintetice a oricărui polimer nou sintetizat. Dintre fibrele sintetice apărute de curînd fac parte fibrele poliuretane obținute din diizocianați și dialcooli, și fibrele poliuretane: Spandex și Elaston.

În ultimele două decenii, industria fibrelor sintetice a cunoscut o dezvoltare extrem de rapidă, atingînd în 1970 o producție de 62 ori mai mare decît cea realizată în 1950. Dezvoltarea vertiginoasă a producției de fibre sintetice se poate explica prin calitățile deosebite ale acestor fibre, prin existența unei puternice baze de materii prime, cît și prin avantajele economice pe care le oferă această industrie.

I.2. Dezvoltarea industriei de fibre chimice în țara noastră

În țara noastră industria de fibre chimice a fost ca inexistentă în condițiile regimului burghezo-moșieresc. În anul 1935 ia ființă o fabrică de mătase tip viscoză la București, actualmente „Viscofil“ Popești Leordeni și în anul 1936 una în județul Hunedoara astăzi „Viscoza“ Lupeni.

În anii de democrație populară se construiește la Brăila Combinatul de fibre artificiale — C.F.A. —, care produce celofibră, celofan, fire super-cord și din 1968, carboximetil-celuloză.

În ceea ce privește fibrele sintetice, ele se produc la C.F.S. Săvinești, sub formă de Relon-poliamida 6 din anul 1959 și Melana-p.a.n. din anul 1963 și la C.F.S. — Iași fibrele poliesterice-Terom din anul 1969. În cursul anului 1970 industria chimică a produs cu 53% mai multe fibre sintetice decât în anul 1969.

În anii 1970 și 1974 se extinde producția de fibre și fire poliesterice fabricate la Iași și intră în funcțiune la Săvinești noi instalații pentru fibre polinitrilacrilice-Melana cu capacități importante. În cincinalul trecut, fibrele chimice au cunoscut o creștere de 2,2—2,6 ori, iar pentru 1975 se prevede pentru fibrele chimice o creștere de 1,70—1,97 ori.

Evoluția producției de fibre chimice în țara noastră pînă în 1980 și evoluția consumului pe cap de locuitor sînt redată în tabelele I.1 și I.2.

TABELUL I.1.

Producția de fibre chimice în România, în perioada 1965—1980

Tipul fibrelor chimice	1965	1970	1975*	1980*
Viscoză :				
Fire mătase	3 200	3 200	4 000	9 000
Fire tehnice	2 000	10 000	10 000	10 000
Celofibre	18 000	35 000	52 000	100 000
Poliamide :				
Fire mătase	1 850	3 000	6 000	20 000
Fire tehnice	—	2 000	8 000	14 000
Fibre lînă	1 000	1 000	2 400	6 500
Poliacrilonitrilice :				
Total fibre	5 200	12 000	35 000	66 000
Fibre poliesterice :				
Fibră L+B	—	10 000	40 000	72 000
Fire textile	—	1 000	5 400	40 000
Fire tehnice	—	2 000	3 000	7 100
Polipropilenice :				
Fibre	—	—	1 000	6 000

* Estimat

Consumul de fibre pe cap de locuitor în România

TABELUL 1.2.

Anul	Fibre naturale			Fibre chimice			
	Total kg	kg	%	Fibre artificiale		Fibre sintetice	
				kg	%	kg	%
1965	6,8	5,4	79,4	1,2	17,6	0,2	2,0
1966	7,1	5,4	76,0	1,4	19,7	0,3	4,2
1970	9,4	6,5	69,0	2,1	22,3	0,8	8,4
1975	11,0	6,7	60,9	2,0	18,2	2,3	20,9

În producția noastră textilă, ponderea fibrelor naturale, față de cea a fibrelor chimice se prezintă astfel :

- fibrele naturale au deținut 78,8% în 1960 și 68,9% în 1970 ;
- fibrele chimice au deținut 21,2% în 1960 și 31,1% în 1970.

Costul fibrelor din polimeri sintetici este în scădere. Dacă se ia ca unitate de preț 100 pentru bumbac, atunci prețurile de cost ale principalelor fibre se prezintă astfel :

bumbac	100	fibre poliamidice	300
celofibre	70	fibre poliacrilonitrilice	500
lână	500	fibre poliesterice	500

Țara noastră dispune de o largă bază de materii prime pentru industria de fibre sintetice (metan, petrol, sare).

I.3. Clasificarea fibrelor textile

Primele fibre textile folosite de om au fost fibrele naturale. În tabelul I.3 este prezentată o clasificare a fibrelor textile.

Fibrele naturale sînt fibre din polimeri naturali netransformați care pot fi utilizați direct, fără a fi supuși unor tratamente chimice fundamentale ale polimerilor constituenți.

Fibrele chimice sînt fibre pentru a căror obținere sînt necesare operații chimice de modificare. Fibrele artificiale sînt fabricate din polimeri naturali supuși prelucrării prin operații fizico-chimice de regenerare sau modificare, neesențiale pentru structura lor fundamentală. Fibrele sintetice sînt fabricate din compuși macromoleculari obținuți prin sinteze chimice care au fost transformați în fibre prin filare și în care nu se mai recunoaște compoziția materiei prime inițiale.

Fibrele artificiale celulozice pleacă de la celuloza din bumbac, lemn sau plante anuale și sînt : hidrat-celuloze (viscoza, cuproamoniacele și nitroceluloze), esteri celulozici (fire acetat, acetobutirat sau acetopropionat

categoria fibrelor sintetice carbocatenare intră în primul rând cele poli-acrilonitrilice, poliolefinele (polietilene și polipropilena izotactică), clorofibrele (Pe.Ce-Clorin, policlorură de vinil clorurată suplimentar), fibrele din alcool polivinilic și copolimeri ai clorurii de vinil cu alți monomeri.

I.4. Perspective în industria fibrelor chimice

Perspectivile de dezvoltare a fibrelor chimice pe plan mondial comparativ cu alte produse și materii prime, sînt prezentate în tabelul I.4.

TABELUL I.4.

Poziția producției de fibre chimice comparativ cu producția celor mai importante materii prime și produse finite, pe plan mondial (indice 1950=100)

Produsul	1950	1960	1965	1970	1980
Huică	100	130	138	140	—
Țitei	100	202	287	382	—
Bumbac	100	176	185	222	—
Celuloză	100	187	270	320	—
Fier (minereu)	100	194	243	420	674
Aluminiu	100	300	410	755	2 130
Ciment	100	283	337	484	1 000
Materiale plastice	100	500	970	1 870	7 000
Cauciuc sintetic	100	325	525	790	1 440
Fibre sintetice	100	1 015	2 900	7 000	10 290

Consumul mondial de fibre sintetice a atins în 1970 cifra de 2,3 mil. t. Raportul între diferitele fibre este în evoluție, avînd loc o diminuare continuă a ponderii fibrelor poliamidice în favoarea celor poliesterice, iar ponderea fibrelor poliacrilonitrilice s-a menținut, cu mici oscilații, aproape constantă. Evoluția fibrelor sintetice în perioada 1950—1970 se poate urmări în fig. I.1. Pornind de la estimările O.N.U. privind creșterea medie a populației și a puterii de cumpărare a acestora, în baza studiilor întreprinse (I.N.S.C.I.V.) se prevede că, în anul 1980, consumul mondial de fibre textile se va situa la circa 30 mil. t, ceea ce corespunde unei dezvoltări într-un ritm mediu anual de 3,4%, față de 3,1% în deceniul anterior. Fibrele sintetice vor continua să prezinte o creștere susținută, cu un ritm de creștere incomparabil mai mare ca al celorlalte fibre textile (fig. I.2). Ritmul mediu de creștere de 2,2% anual realizat în perioada 1960—1970, va atinge 9,5% în 1980.

O importanță deosebită o constituie faptul că majorarea consumului de fibre textile se va realiza în proporție de peste 90% pe seama fibrelor sintetice. Aceasta înseamnă o dublare a consumului de fibre sintetice pe cap

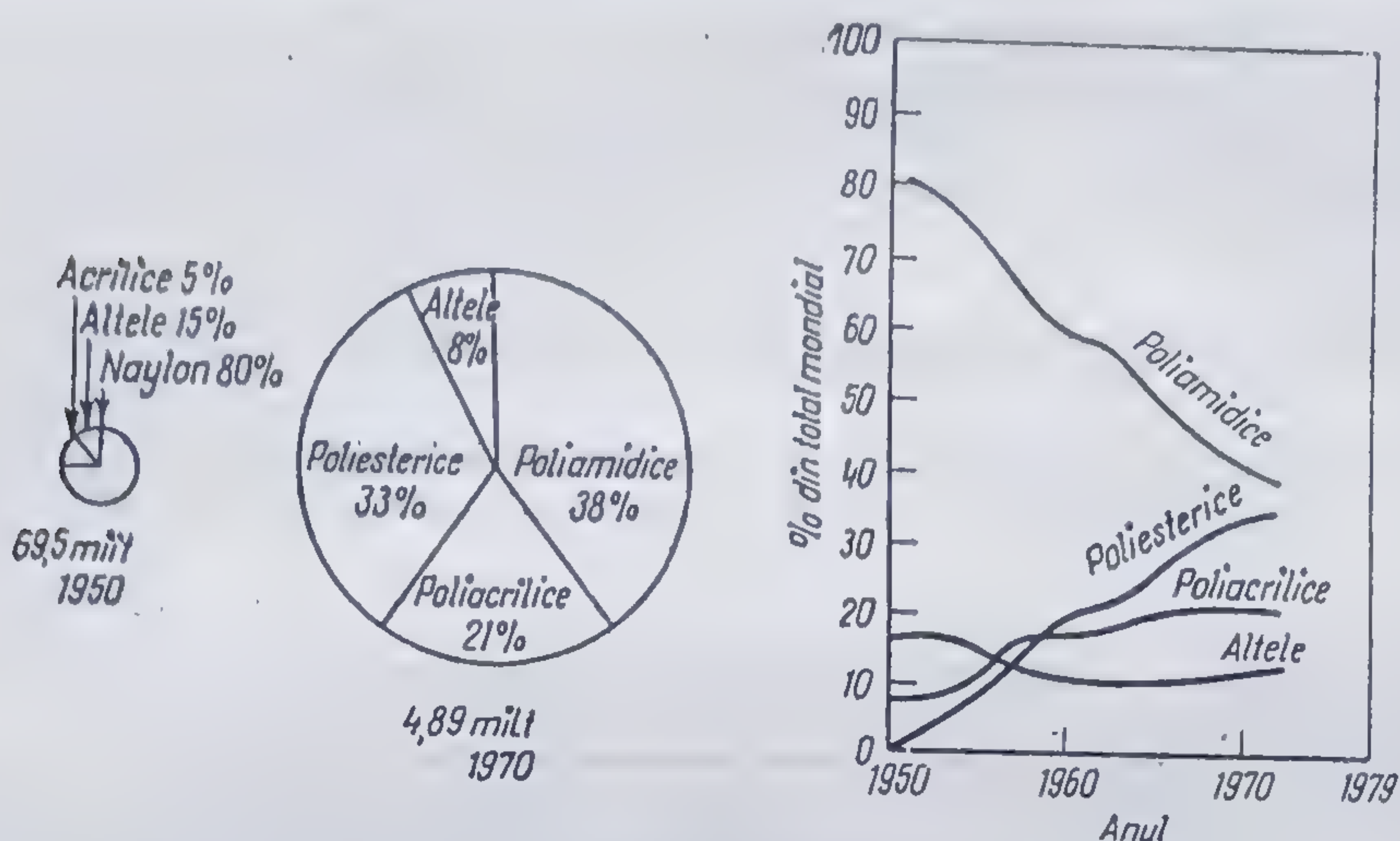


Fig. I.1. Evoluția procentuală a fibrelor sintetice în perioada 1950—1975.

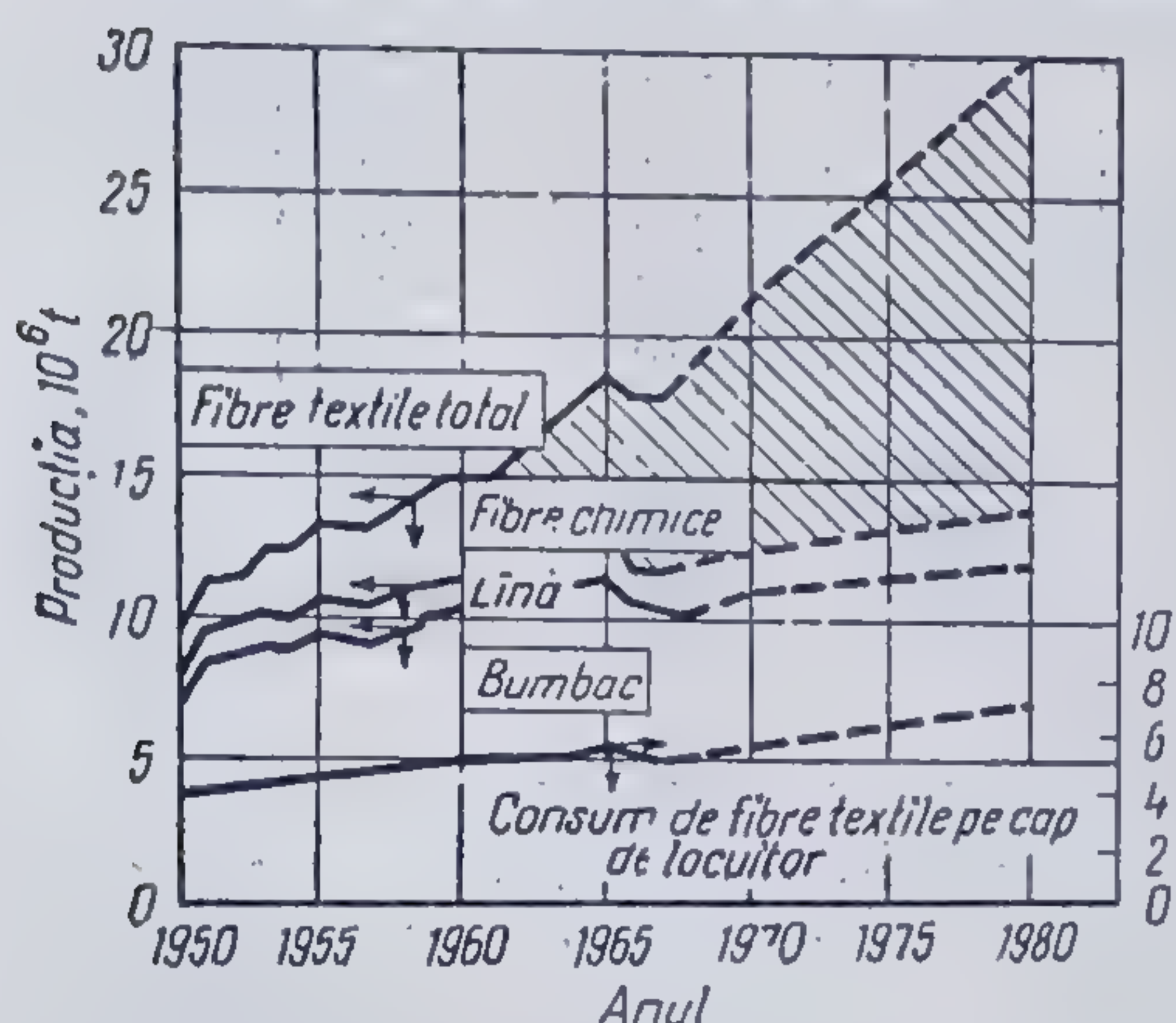


Fig. I.2. Evoluția producției de fibre textile pe plan mondial în perioada 1950—1980.

de locuitor, de la 1,3 kg (1970), la 2,65 kg (1980). În condițiile realizării acestei prevederi, cota parte de fibre sintetice din totalul consumului de fibre textile va crește de la 23% cât a fost în 1960, la 33% în 1973 și la circa 40% în 1980 [5].

Ponderea fibrelor sintetice se va majora treptat ajungând la sfârșitul deceniului la 75% (fig. I.3)

În ceea ce privește structura producției de fibre sintetice se precizează că actualele grupe mari vor continua să dețină majoritatea producției. Astfel, fibrele poliesterice își vor consolida poziția, rezervându-și 38% din totalul producției; fibrele p.a.n. vor deține 19%; iar poliamidele 27%. Perspectivele ponderii principalelor fibre textile vor cunoaște variații importante (fig. I.4).

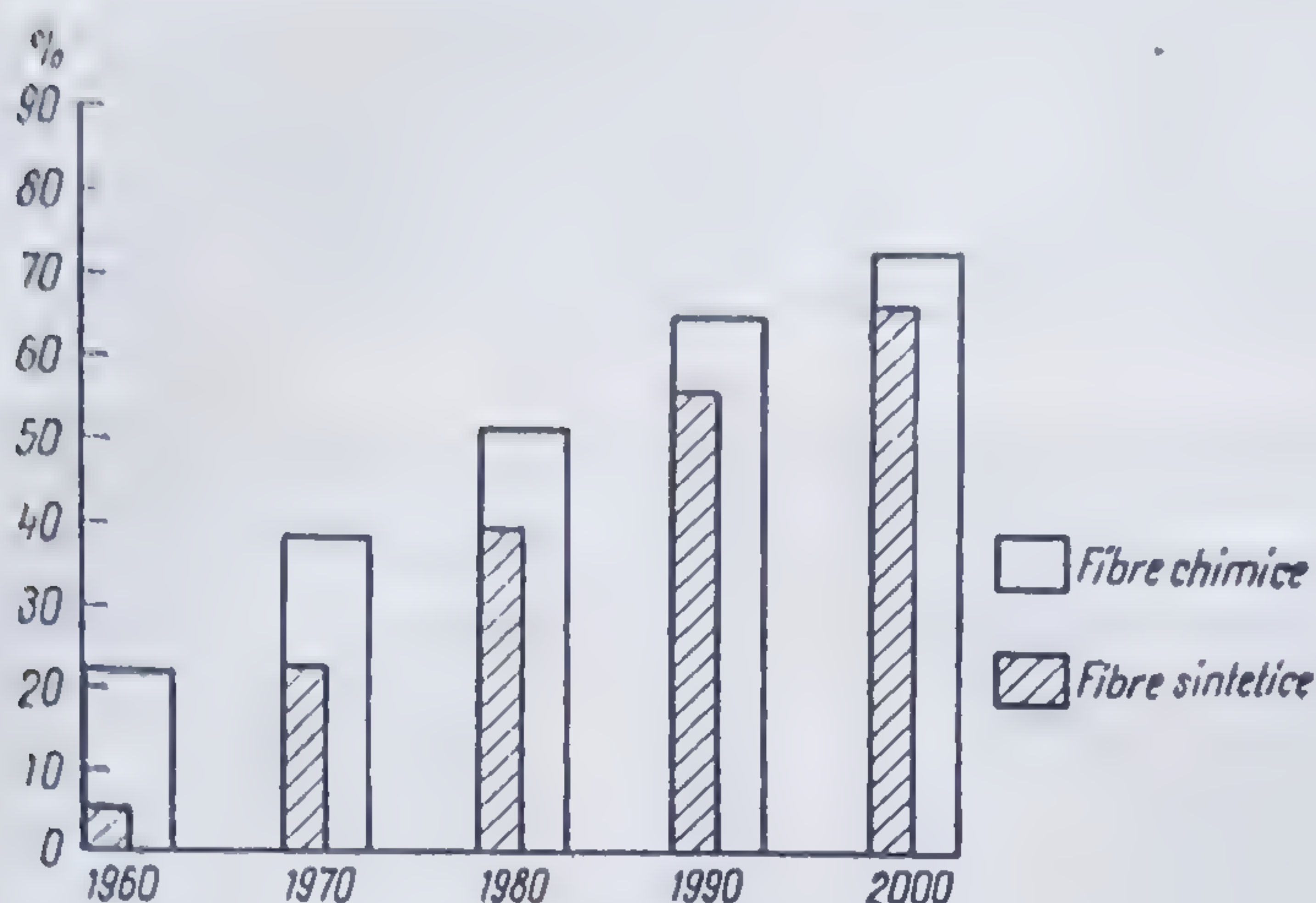


Fig. I.3. Dinamica ponderii fibrelor sintetice în cadrul grupei fibrelor chimice.

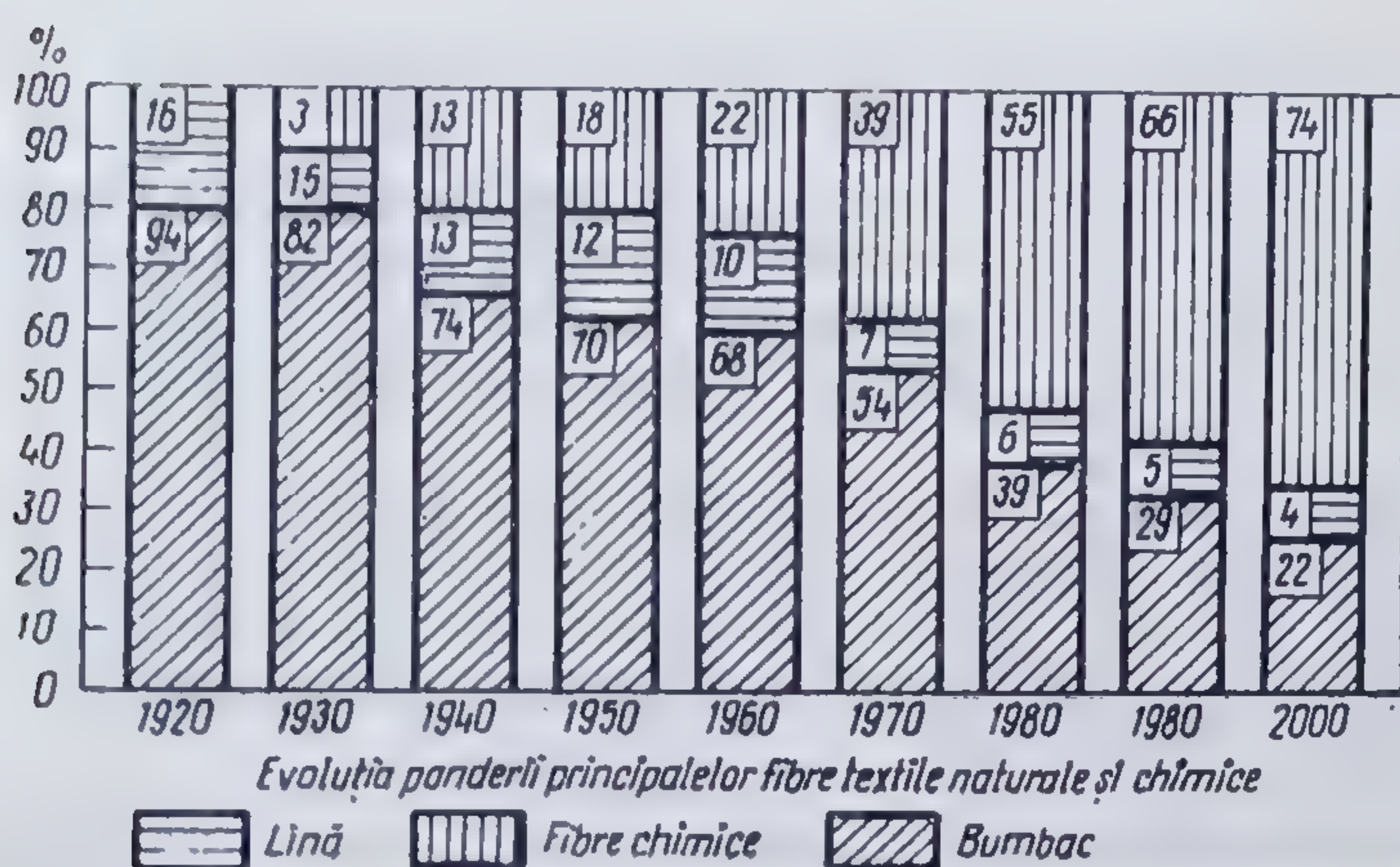


Fig. I.4. Evoluția ponderii principalelor fibre naturale și chimice.

Analizînd dinamica prețurilor fibrelor sintetice pe piața mondială în perioada 1960—1970, se poate prevedea că deși în anul 1960, fibrele poliesterice și p.a.n. au avut un preț mult mai ridicat decît fibrele de bumbac, tendința este ca în anii 1975—1976 prețul fibrelor poliesterice și p.a.n. să fie aproximativ egal cu cel al bumbacului cu fibre de lungime medie. Prognoza pentru anul 1980 este că fibrele sintetice vor fi cu 15—50% mai ieftine decît bumbacul, în funcție de sortimentul acestuia.

Ținînd seama de ritmul de creștere al producției mondiale, se estimează orientativ că creșterea consumului de fibre textile de la 21,5 mil. t

în 1970 la aproximativ 60 mil. t în anul 2000, va putea fi acoperită numai prin creșterea vertiginoasă a producției de fibre chimice. Ponderea fibrelor chimice în totalitatea fibrelor textile care reprezenta în 1966 30%, va ajunge în anul 2000 la 67%. În tabelul I.5 se prezintă creșterea populației globului și a producției de fibre chimice pînă în anul 2000.

TABELUL I.5

Estimarea consumului mondial de fibre textile pe perioada 1970—2000

Specificarea		1970	1980	1990	2000
Consumul de fibre pe locuitor,	kg	5,7	6,3	6,9	7,5
Consumul total de fibre din care :	mil t	22 300	28 300	37 200	48 500
Fibre naturale	mil t	14 000	14 700	15 600	17 000
Fibre chimice	mil t	8 300	13 600	21 600	31 500
Ponderea fibrelor naturale	%	62	52	42	35
Ponderea fibrelor chimice	%	38	48	58	65

I.4.1. *Perspective în industria de fibre artificiale*

În prezent sînt utilizate în industria de fibre artificiale celulozice două procedee de bază : *viscoză* și *acetat*. Ponderea acestor procedee variază de la o țară la alta, în general procedeul viscoză deținînd prioritatea. Procedeul nitro s-a abandonat complet și procedeul cupro este în curs de a fi părăsit.

Producția mondială de fibre artificiale s-a dezvoltat continuu și a crescut în perioada 1960—1970, de la 2 656 mii t la 3 540 mii t. Ponderea fibrelor artificiale, din volumul total al producției de fibre textile, a fost în 1970 de 16% (față de 23% cele sintetice) și se prevede o scădere în continuare în 1980 la 12%, în 1990 la 9%, iar în anul 2000 la 7% [6].

În perioada 1970—1980, creșterea medie anuală a producției de fibre artificiale, pe plan mondial, se estimează de 0,6%.

Producția firelor de viscoză va continua să crească în valori absolute, într-un ritm mai scăzut decît în trecut. Capacitatea de producție a acestor fibre se prevede să ajungă pînă în anul 1980 la 6 400 mii t [7].

Creșterea producției de fibre de viscoză se datorează în special îmbunătățirii calității fibrei și extinderii domeniilor de utilizare.

Perspectivile de dezvoltare în domeniul celofibrelor revin fibrelor polinozice și modale (H.W.M.). Aceste fibre prezintă proprietăți apropiate de bumbac, dar în același timp sînt mai rezistente.

O bună perspectivă are și o fibră de viscoză răsucită, avînd tușeul și aspectul lînii, apărută în Anglia sub denumirea de Evlan și în S.U.A. Kar-

val, Topel. Această fibră este folosită cu succes la fabricarea covoarelor și a țesăturilor, în amestec cu lina și cu fibrele sintetice.

Noi perspective în domeniul cordului de viscoză prezintă fibrele elastice de mare rezistență „dynecord” fabricate în S.U.A. Fibrele care se obțin printr-o metodă nouă, permit ca țesătura de cord să fie supusă întinderii imediat după impregnarea cu latex, înainte de prelucrarea termică. Astfel capacitatea de etirare crește până la 12—15% față de cea obișnuită 3—4%.

Rezistența la oboseală a dynecordului este cu 30—50% mai mare decât a cordului de viscoză obișnuit, elasticitatea cu 50%, proprietățile adezive cu 30%. Proprietăți de exploatare cu mult mai bune prezintă cordul cu modul ridicat, fabricat în S.U.A. folosit în construcția anvelopelor radiale. Fabricarea noilor tipuri de fibre tip viscoză cu proprietăți de exploatare însemnate, perfecționarea proceselor tehnologice precum și utilizarea mașinilor textile foarte rapide contribuie la consolidarea poziției acestor fibre.

Prezintă perspective și cordul artificial obținut prin adăugarea, în baia de regenerare, de formaldehidă, în calitate de modificador. Capacitatea de etirare la fibrele proaspăt formate, se mărește până la 500—600% și ca urmare, rezistența fibrei crește. Prin această metodă, într-o serie de țări, ca R.F.G., S.U.A., Anglia, se confecționează în prezent cordul din viscoză, de rezistență superioară, care, conform parametrilor săi, nu este inferior cordului sintetic.

În ceea ce privește firele și fibrele tip acetat, în ultimii ani, datorită dezvoltării industriei de tricotaje, cererea a crescut mult. Perspectiva este favorabilă deoarece procesul tehnologic de obținere a fibrelor acetat, comparativ cu cel pentru obținerea fibrelor de viscoză, prezintă o mai mare economicitate și simplitate. Cheltuielile pentru manoperă și investiții sînt cu 60% mai mici, iar consumul specific de substanțe chimice, aproximativ de două ori mai mic decât în producția fibrelor de viscoză. Dintr-o singură tonă de fibră acetat se prelucurează o cantitate de țesături cu 10—15% mai mare decât din 1 t de viscoză.

Bune perspective are firul voluminos din fibra acetat cu un conținut de 60—62% grupe acetil care se caracterizează prin indici fizico-mecanici superiori.

De asemenea fibra bicomponentă Trycelon pe bază de triacetil-celuloză și nylon, obținută recent în Anglia, va prezenta bune perspective.

În general, în anul 1970, toate țările producătoare de fibre artificiale au înregistrat o scădere a producției; această scădere a fost mai importantă în S.U.A. de 6% față de Europa de Vest, unde a fost de 4,5% și în Japonia de 4%. Producția de fibre discontinui a scăzut cu 5%; micșorarea producției de fibre viscoză normală neputînd fi compensată nici pe departe de creșterea înregistrată de fibrele modale, fibrele acetat menținîndu-și nivelul din 1969.

I.4.2. *Perspective în industria de fibre sintetice*

Participarea fibrelor sintetice la producția mondială de fibre chimice a crescut de la 5% în 1960 la 23% în 1970 și se prevede să ajungă la 40% în 1980.

Producția mondială de fibre sintetice s-a dezvoltat de la 0,7 mil. t în 1960 la 4,89 mil. t în 1970.

Pentru anul 1980 se prevede o producție de aproximativ 12,5 mil. t, deci se va ajunge la nivelul producției de bumbac din 1975. Aceasta înseamnă o creștere de peste 7,5 mil. t în comparație cu 1970, în timp ce în perioada 1960—1970 creșterea a fost numai de 4,8 mil. t. Creșterea medie anuală a producției mondiale de fibre sintetice în perioada 1970—1980 se estimează la 10,1% (fig. I.5).

În 20 de ani, adică între anii 1960—1980, consumul pe cap de locuitor, pe plan mondial, urmează să crească de la 0,23 kg la peste 2 kg.

În anul 1960 fibrele poliamidice reprezentau 57% din producția mondială de fibre sintetice, iar în 1970, numai 38%. Fibrele poliesterice, în schimb, au înregistrat în aceeași perioadă o creștere importantă, și anume de la 18% la 33%, iar fibrele acrilice de la 16 la 21%. Celelalte tipuri au rămas aproape neschimbate, participând din 1960 până în 1970 cu 8—9% (fig. I.1).

În anul 1970 producția de fibre poliamidice a înregistrat o creștere de numai 3%; cea a fibrelor poliesterice de 20%; a fibrelor acrilice de 17%; iar restul fibrelor de 6% [8].

Fibrele poliamidice reprezintă încă sortimentul de fibre sintetice care se produce în cantitatea cea mai mare pe plan mondial, dar participarea lor la ansamblul producției mondiale a scăzut cu 3% într-un singur an (38,7% în 1970 față de 41,4% în 1969). Ritmul de dezvoltare (10%) al producției de fibre sintetice (2 475 mii t) a fost considerabil redus față de cel din 1969 (15%) și față de cel din 1968 (30%).

Deși fibrele poliamidice reprezentau încă, cu cele 1 660 mii t, în 1970, două treimi din producția mondială de fibre sintetice, creșterea a fost în greutate, de trei ori mai mică decât în cazul fibrelor poliesterice, iar în procente de zece ori mai mică (3,5%). Progresînd într-un singur an de la 465 mil. t la 625 mii t, fibrele poliesterice și-au consolidat poziția. Ritmul de creștere (12,5% în 1970) al producției de fibre discontinue sintetice (2 415 mii t) a fost superior celui de fibre continue și mai ridicat în Japonia (28%) decât în Europa de Vest (12%) și în Statele Unite (2%).

Producția de fibre discontinue acrilice în creștere cu 17% a depășit cu 1 mil. t pe cea a fibrelor discontinue poliesterice al căror ritm de creștere a fost net mai slab (11%).

Puternica extindere a sectorului firelor poliesterice se datorează cererii mari pentru firele poliesterice texturate. Încă din anul 1970, cu toată dezvoltarea puternică a acestui sector, cererea nu a putut fi acoperită.

Producția, în Europa de Vest, se înscrie în general în aceeași ordine de mărime ca pe plan mondial. În timp ce producția fibrelor poliamidice a scăzut ușor, aceea a fibrelor poliacrilice și poliesterice au înregistrat importante creșteri (fig. I.1).

În afara principalelor grupe de fibre sintetice menționate mai sus, care dețin procentul cel mai ridicat din producția totală de fibre sintetice, din categoria „alte fibre sintetice” trebuie menționată producția fibrelor polipropilenice. Acestea pot concura, datorită unor proprietăți și prețului mai scăzut, cu celelalte fibre sintetice sau cu unele materiale clasice la producția de covoare, cabluri, plase, unele sortimente de ciorapi și cămăși [9].

Compararea fibrelor poliamidice cu fibrele polipropilenice scoate în evidență unele calități superioare ale acestora din urmă și anume: capacitatea de a pluti și păstrarea rezistenței la cabluri, când se udă, rezistența mare la acțiunea lichidelor nocive la țesăturile de filtrare, elasticitate mare la covoare. Principala calitate a fibrelor polipropilenice o reprezintă eficiența mare datorită utilizării unor materii prime ieftine.

În condiții de producție egale, cheltuielile de prelucrare a fibrelor polipropilenice trebuie să fie cu 15—20% mai mici decât cheltuielile de prelucrare a fibrelor poliesterice. Un nivel superior pentru indicatorii tehnico-economici ai producției de fibre polipropilenice poate fi asigurat în cazul dezvoltării în perspectivă a unor combine specializate pe producția de polimeri și fibre. Factorul determinant al dezvoltării fibrelor polipropilenice îl constituie o bază mai accesibilă de materii prime, în comparație cu alte fibre sintetice.

Menționăm că perspectiva industriei de fibre sintetice este strâns legată de dezvoltarea industriei petrochimice care asigură materiile prime.

I.5. Tendințe în domeniul materiilor prime pentru fibre chimice

Ca în orice ramură industrială, disponibilul și costul materiilor prime sînt factorii preponderenți în producția fibrelor chimice.

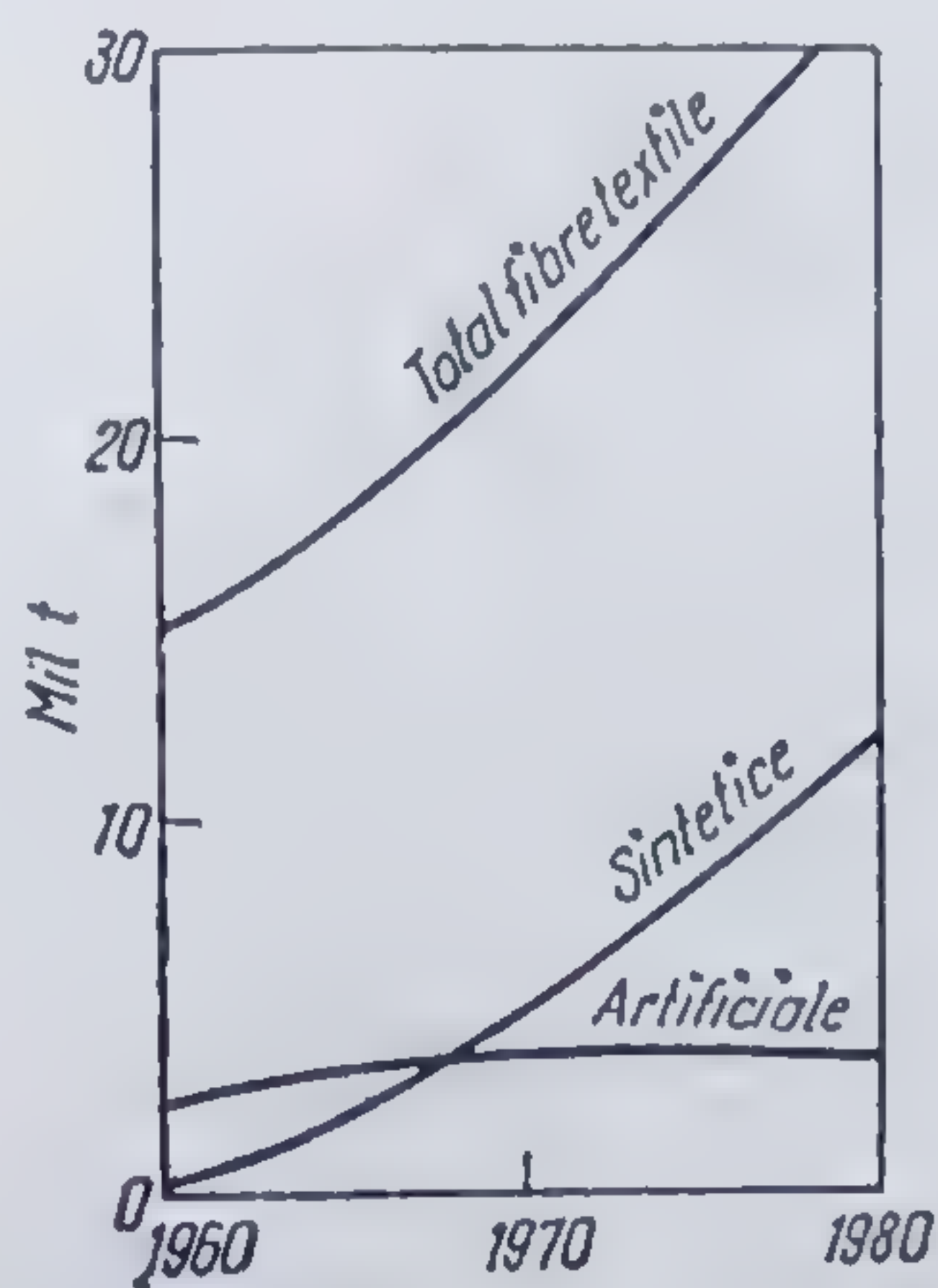


Fig. I.5. Perspectivele dezvoltării fibrelor textile pînă în 1980.

1.5.1. Materii prime folosite la fabricarea fibrelor artificiale

Inițial în fabricarea fibrelor artificiale s-a folosit nitroceluloza pentru obținerea mătasei nitro și celuloza super-alfa pentru fibrele cuproamoniace.

Mătasea viscoză se bazează pe celuloză ca materie primă, necesitând în fabricație sodă caustică, sulfură de carbon și acid sulfuric. În legătură cu celuloza prezentăm o analiză detaliată în partea a doua a capitolului III.

Fabricarea fibrelor acetat este legată de existența lintersului de bumbac sau a unor celuloze super alfa necesitând în fabricație anhidrida acetică și acidul acetic.

Fibrele polinozice se obțin din celuloză cu conținut ridicat de α -celuloză și omogenitate moleculară superioară. Se poate utiliza atât celuloza sulfit cât și celuloza sulfat cu prehidroliză.

Au fost verificate celuloze de diverse tipuri obținute din esențe tari sau moi de lemn, după metoda de fierbere sulfat, sulfit și bisulfat. Aceste celuloze au conținut în α -celuloză de 87—96% și viscozitate 23—54 cP [$P=0,1 \text{ N} \cdot \text{s/m}^2$]. Celuloza trebuie să corespundă cerințelor unei purități superioare și unui anumit grad de polimerizare, să se caracterizeze printr-o polidispersie redusă și de asemenea printr-o solubilitate redusă în hidroxid de sodiu.

La fabricarea viscozei destinată filării de fibre cu secțiune rotundă, se folosește orice tip de celuloză din lemn de rășinoase, dar mai ales de foioase, care îndeplinește condițiile generale fixate celulozelor pentru fibre. Nu se impune un conținut înalt de α -celuloză ca în cazul fabricării fibrelor cu sarcină de rupere ridicată în stare umedă și condiționată.

1.5.2. Materii prime folosite la fabricarea fibrelor sintetice

În prezent, fabricarea fibrelor sintetice are la bază, în mod aproape exclusiv produse petrochimice. Dacă extinderea producției acestor produse va continua, va exista în viitor un disponibil suficient de materii prime pentru fabricarea fibrelor sintetice.

Aceste materii prime, trec mai departe la fabricarea monomerilor, care constituie de fapt produsele de plecare în producția de fibre sintetice.

Fibrele poliamidice. Pentru poliamide materiile prime necesare sînt cele prezentate în tabelul I.6 și fig. I.6, I.7.

Fibre poliesterice. Deoarece fibrele poliesterice au o deosebită perspectivă de dezvoltare, cererea de materii prime pentru obținerea acestora va fi foarte mare. Din fig. I.8 se poate vedea că două materii prime importante sînt folosite pentru obținerea acestor fibre și anume: etilena și *p*-xilenul. Etilena este oxidată la oxid de etilenă și hidratată la etilenglicol pentru a forma una din materiile de pornire. *p*-Xilenul este oxidat

Necesarul de materii prime în diferite procedee de obținere a poliamidelor (kg/kg) TABELUL 1.6

Procedeul de bază	Benzen	Toluen	Ciclohexan	Fenol	Acid adipic	Hexameten diamină	Caprolactamă
Naylon 6,6:							
Benzen, fenol	1,13	—	—	1,16	0,53	—	—
Oxidarea ciclohexanului	1,43	—	1,54	1,65	0,53	—	—
Toluen, fenol	—	1,53	—	1,65	0,53	—	—
Naylon 6:							
Benzen, fenol	1,18	—	—	—	—	1,10	—
Oxidarea ciclohexanului	1,18	—	1,27	—	—	1,10	—
Ciclohexan	—	—	—	—	—	—	—
Fotonitrozare	0,95	—	1,02	—	—	1,10	—
Toluen fenol	—	1,43	—	—	—	1,10	—
Toluen-acid benzoic	—	1,22	—	—	—	1,10	—

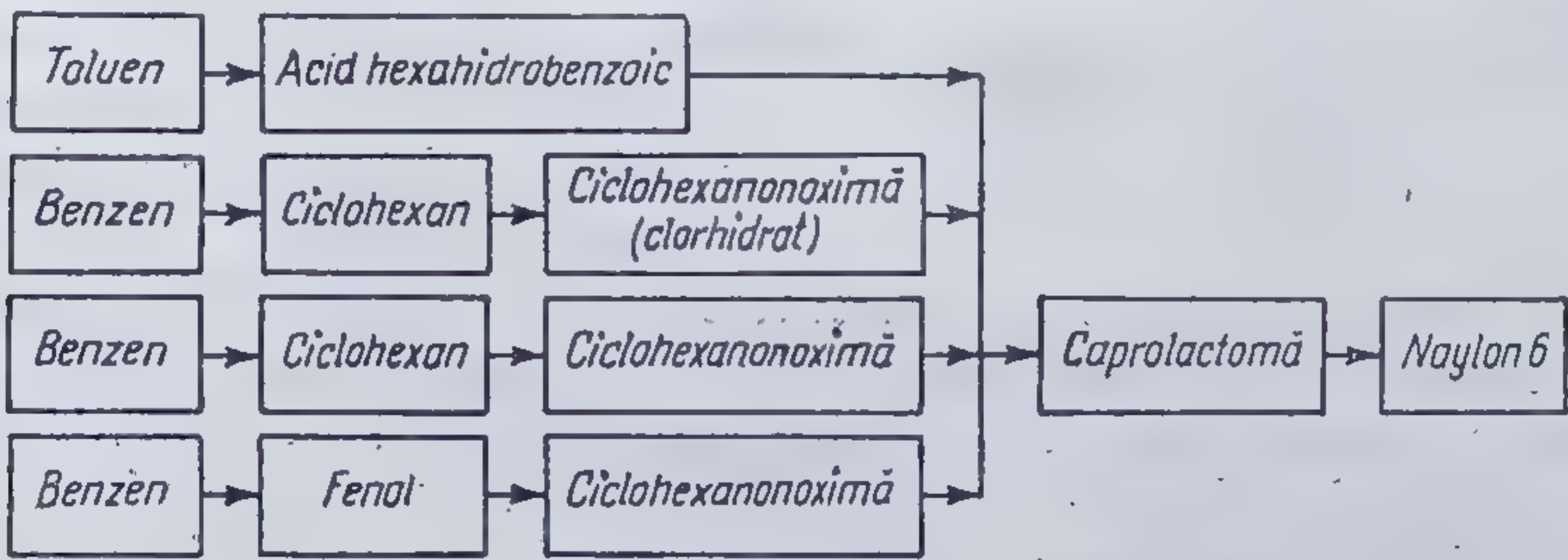


Fig. 1.6. Procedee de obținere a caprolactamei.

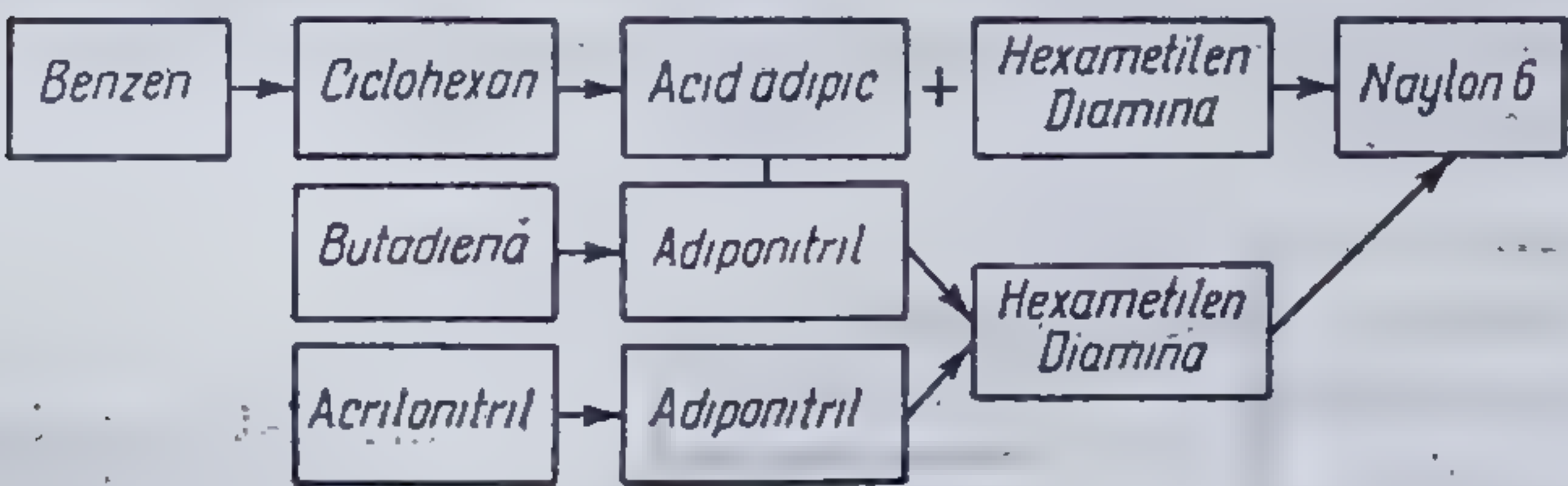


Fig. 1.7. Căile de obținere a poliamidei 6.6 plecînd de la benzen.

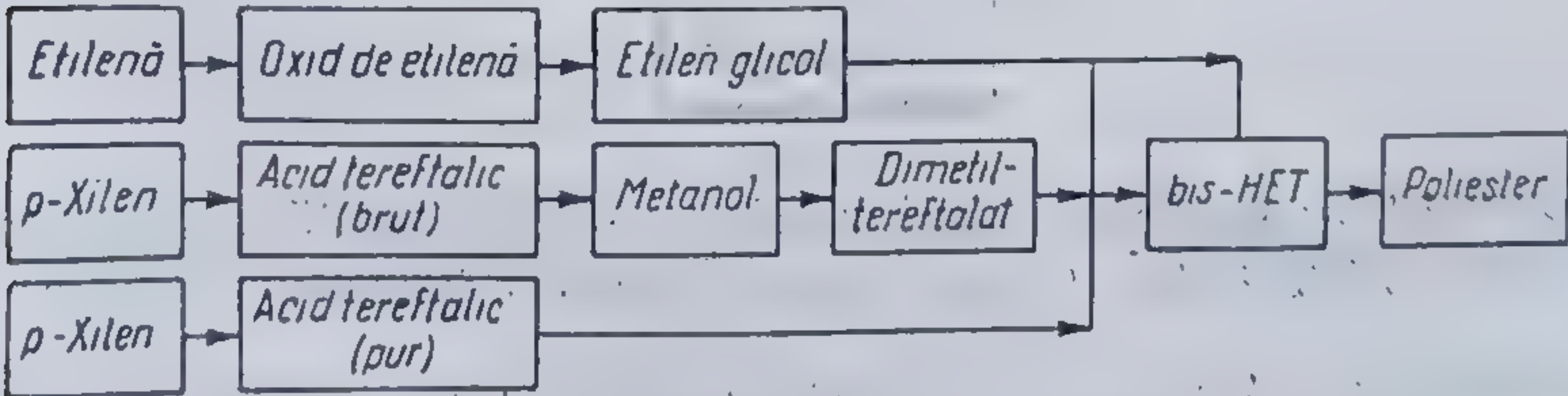


Fig. 1.8. Materii prime și faze intermediare în obținerea poliesterilor.

la dimetiltereftalat (în cazul acidului tereftalic brut) și acesta reacționează cu etilen-glicol pentru a forma poliesterul.

Acidul tereftalic pur constituie o materie primă în perspectivă deoarece treapta de esterificare poate fi eliminată trecându-se direct la bis (2-hidroxietyl)-tereftalat și mai departe pînă la poliester.

Aproximativ 25% din poliesterii produși în S.U.A. sînt în prezent fabricați pornind de la acidul tereftalic și se prevede ca pînă în anul 1975, mai mult ca 60% din capacitate să se obțină pe această cale. Astfel, extinderea capacității de producție a dimetiltereftalatului se prevede să fie mai mică, deoarece o serie de producători vor putea folosi acid tereftalic pur.

TABELUL I.7.

Materii prime pentru obținerea fibrelor poliesterice (kg/kg)

	Dimetil-tereftalat	Acid tereftalic pur
Paraxilen	0,75	0,73
Dimetiltereftalat	1,1	—
Acid tereftalic	—	0,99
Oxid de etilenă	0,32	0,32
Etilenă	0,30	0,30

Consumul de materii prime pentru obținerea poliesterilor este prezentat în tabelul I.7.

S-a observat un echilibru între cerere și ofertă pentru *p*-xilen în Europa de Vest și Japonia, la mijlocul anului 1971, și o micșorare a pieții de export pentru *p*-xilenul din Statele Unite.

Cererea pentru oxid de etilenă necesar fabricării fibrelor poliesterice este în prezent estimată la 453 mii t și

anume : 210 mii t în S.U.A., 145 mii t în Europa de Vest și 98 mii t în Japonia. Pînă în 1975 cererea de oxid de etilenă pentru poliesteri va crește la aproximativ 860,7 mii t, din care 362,4 mii t în S.U.A., 319 mii t în Europa de Vest și 194,3 mii t în Japonia. Nu se prevede nici o dificultate în ceea ce privește balanța cerere-ofertă pentru această importantă materie primă folosită în fabricarea poliesterilor.

Fibre acrilice. Principalele materii prime petrochimice pentru fabricarea acrilonitrilului, includ amoniacul și propilena [10], consumul lor fiind prezentat în fig. I.9.

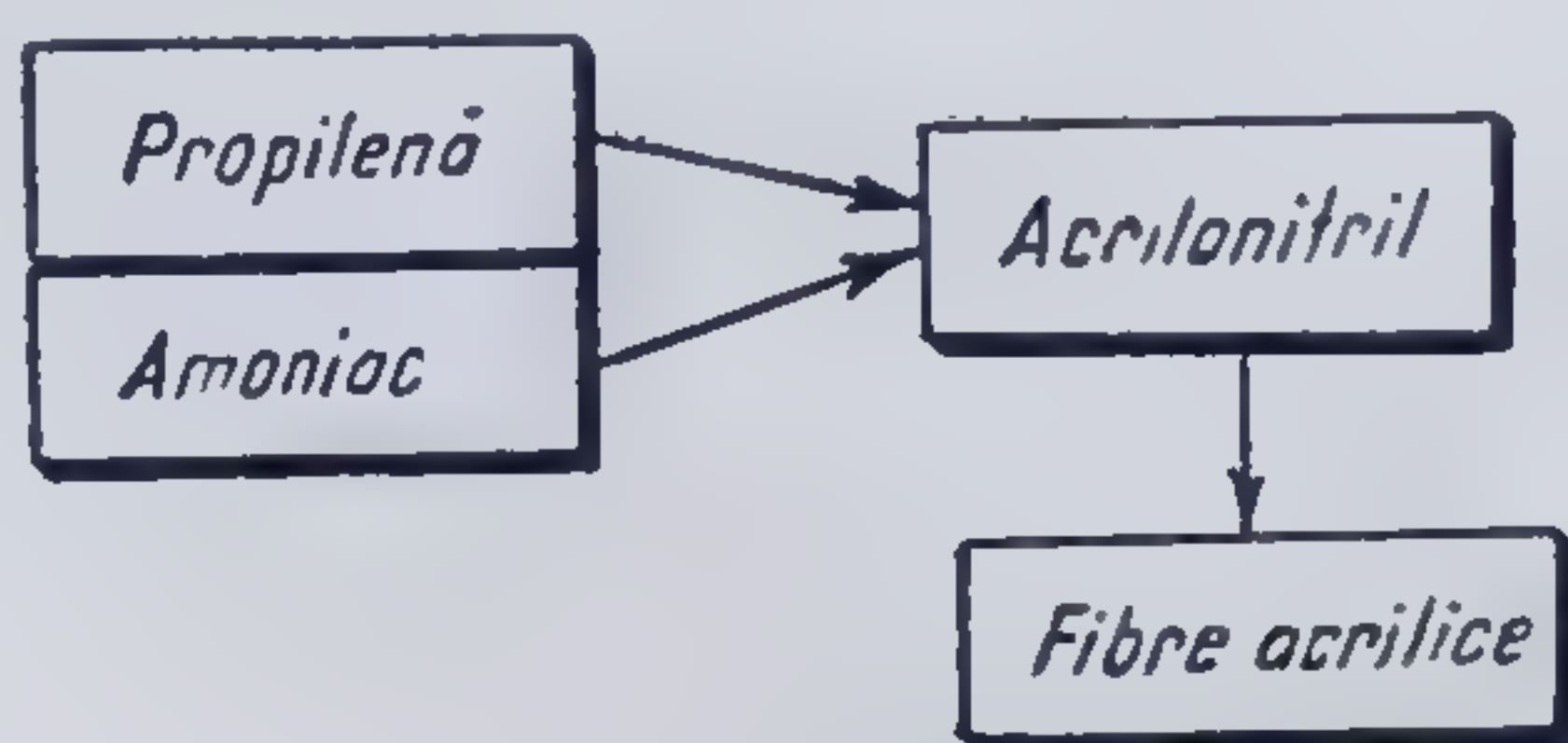


Fig. I.9. Materii prime în fabricarea fibrelor acrilice.

Cea mai mare parte de acrilonitril produs în 1975 va fi fabricat prin amonoxidarea propilenei, de exemplu folosind procedeul Sohio arătat în fig. I.10.

Pentru fiecare kg de acrilonitril produs sînt necesare aproximativ 1,5 kg propilenă și fiecare kg fibre acrilice necesită aproximativ 1,0 kg acri-

lonitril. Pînă în 1975, acrilonitrilul va fi principalul consumator de propilenă.

Asigurarea cu solventul necesar în producția de fibre acrilice are o importanță deosebită. Se extinde folosirea oxidului de etilenă pentru sin-

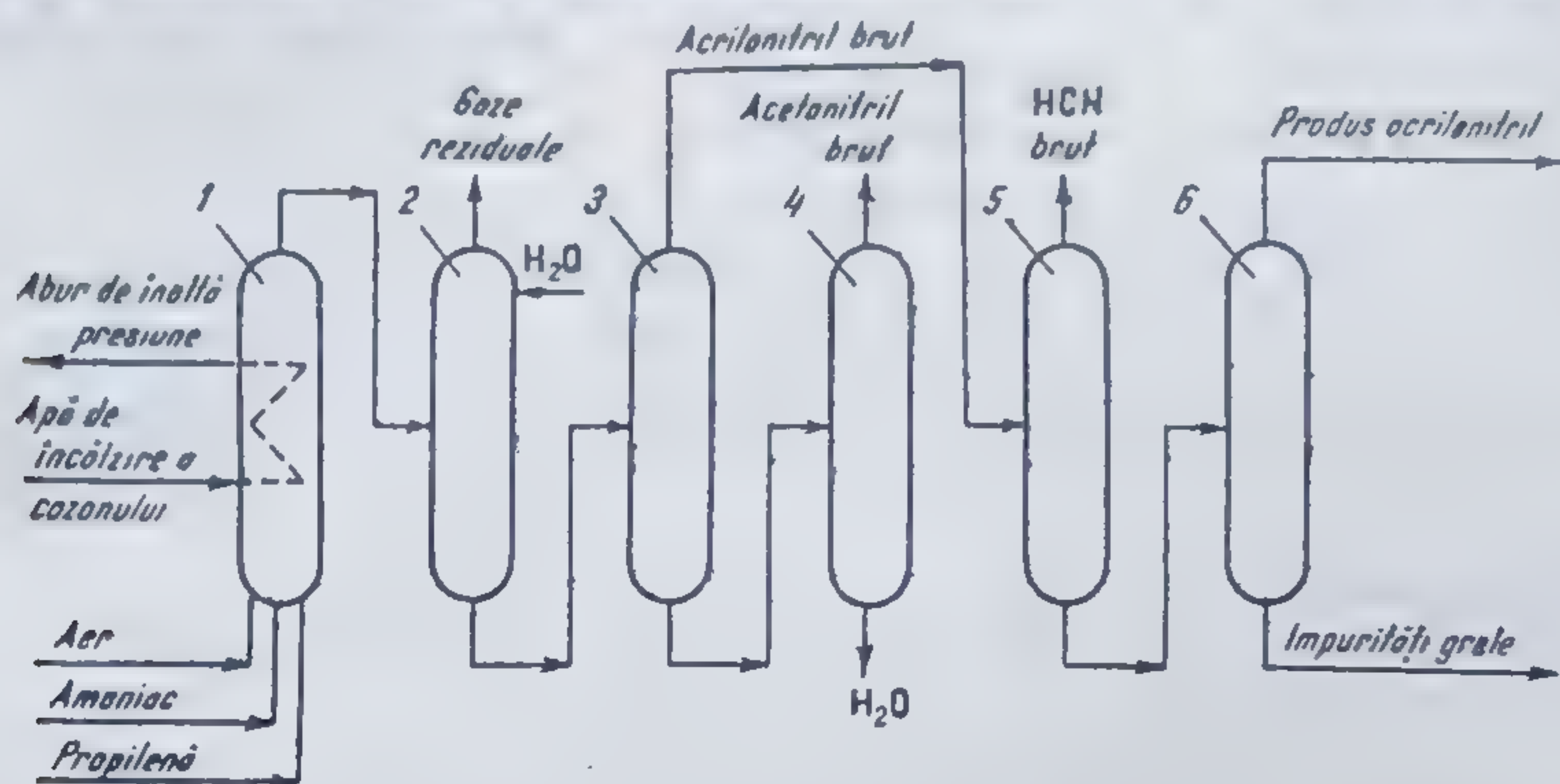


Fig. I.10. Schema procedurii Sohio de obținere a acrilonitrilului :

1 — reator; 2 — absorber; 3 — coloane de recuperare a acrilonitrilului; 4 — recuperarea acetonitrilului; 5 — coloană pentru produse ușoare; 6 — acrilonitril.

teza carbonatului de etilenă. Se mențin dimetiltereftalatul, acetamida și anumiți solvenți anorganici.

Fibre poliolefinice. În S.U.A. fibrele polipropilenice s-au dezvoltat paralel cu cele poliesterice din 1960 pînă în 1970.

Producția de polipropilenă a crescut în S.U.A. de la 5 890 t în 1960 la 29 890 t în 1965 și 88 790 t în 1970. Aceasta înseamnă un ritm de creștere de 29% pe an. Producția prevăzută pentru 1975 este de 172 140 t iar pentru 1980 de 215 175 t.

În Europa de Vest se prevede o dublare a producției de polipropilenă, aceasta trecînd de la 300 mii t în 1970 la 765 mii t în 1975 [10].

1.6. Aspecte ale competiției dintre fibrele naturale și cele chimice

Decalajul crescînd între producția de fibre naturale și fibre chimice (fig. I.4) pe plan mondial nu trebuie atribuit numai dificultăților de extindere și intensificare a culturilor de plante textile. Principalele cauze ale rapidei dezvoltări a producției de fibre chimice sînt legate de posibilitatea de a fi produse în marea majoritate a țărilor — indiferent de calitatea solului și de climat — precum și de utilizarea unei cantități mult mai mici de muncă pentru obținerea lor, productivitatea muncii fiind net superioară celei necesare obținerii fibrelor naturale.

Dinamica ponderii fibrelor chimice în consumul total de fibre textile fiind ritmică și progresivă, iar a fibrelor naturale regresivă, înseamnă că fenomenul competitiv nu este incidental, conjunctural sau vremelnic, ci reprezintă o direcție de dezvoltare. Fiecare țară, în funcție de posibilitățile reale își restructurează resursele lărgindu-și baza de materii prime după nevoi, în concordanță cu specificul lor economic și tehnic. Pe plan mondial aprovizionarea cu materii prime textile ia forma unei adevărate mutații.

Tendențele care se desprind din evoluția competitivă a producției și consumului de fibre textile au dat posibilitatea formulării unor ipoteze referitoare la modul în care va decurge întrecerea dintre fibrele naturale și fibrele chimice, până în anul 2000, în raport cu creșterea populației, consumul de fibre în cantități absolute, ponderea fibrelor chimice etc. (tabelul I.5).

Producția fibrelor chimice va trebui să crească aproape proporțional și să atingă în anul 2000 un spor de circa 25,9 mil. t, pe când fibrelor naturale le revin numai 4,7 mil. t.

Dealtfel nu este departe momentul în care consumul de fibre chimice va egala pe cel de fibre naturale (anul 1980 — tabelul I.5).

Printre principalele efecte economice ale competiției dintre fibrele naturale și fibrele chimice se numără :

- stimularea cercetării științifice prin căutările efectuate în vederea perfecționării și ieftinirii fibrelor chimice, precum și prin elaborarea unor materiale documentare și de orientare a modului de prelucrare și de lărgire a sferei de aplicare a acestor fibre ;

- perfecționarea utilajelor existente pentru fibrele naturale, precum și crearea unor mașini și metode noi de prelucrare a fibrelor chimice ;

- lărgirea și îmbunătățirea sortimentelor de produse textile și crearea unor sortimente noi ;

- stimularea altor ramuri industriale : chimie, petrochimie, construcții de mașini și utilaje, coloranți, articole de menaj etc.

În domeniul fibrelor chimice fabricate din polimeri naturali au fost rezolvate următoarele probleme :

- extinderea procedeelor de fabricație în proces continuu, folosindu-se instalații și recipiente cu gabarit redus și capacități mari de producție ;

- simplificarea mașinilor de filat ;

- scurtarea timpului de uscare cu ajutorul curentului de înaltă frecvență (4 h în loc de 60 h) ;

- folosirea mașinilor de depănat cu viteză mare ;

- realizarea unei celofibre cu structură mai apropiată de structura lînii ;

- mărirea gamei de culori a fibrelor acetat ;

- fabricarea fibrelor polinozice ;

- fabricarea fibrelor rezistente la acizi ;

- fabricarea fibrelor grefate ;

- fabricarea fibrelor ignifuge (acetat), rezistente la spălare și cură-

țare chimică, posedând caracteristici mult diferite de cele ale acetatului clasic ;

— fabricarea firelor acetat cu proprietăți sterilizante, conținând săruri organice de staniu ;

— xantogenarea alcalicelulozei în emulsie ;

— optimizarea condițiilor la prelucrare a diferitelor celuloze pentru mărirea capacității acestora de a produce soluții vâscoase ușor filtrabile ;

În domeniul fibrelor sintetice, cercetările sînt orientate în următoarele direcții : grefări, înlocuirea nucleului benzenic din fibrele poliesterice cu nuclee piperazinice, obținerea unor polimeri stereoregulați și mai ales găsirea unor soluții noi în vederea lărgirii domeniilor de aplicare.

Prin diferite procedee de texturare, firele voluminoase (supraelastice), firele elastomere și fibrele policlorvinilice de tip nou sînt realizări care au impus pătrunderea fibrelor sintetice.

Modificarea structurii fibrelor prin grefare, profilare, texturare etc. deschide porți largi realizării unor sortimente oricît de pretențioase din punct de vedere igienico-sanitar și al fiziologiei îmbrăcăminte.

I.7. Cheltuieli pentru cercetare și dezvoltare în domeniul fibrelor chimice

Dezvoltările recente în industria mondială de fire și fibre chimice în ultimele decenii s-au bazat în mare măsură pe cercetări sistematice.

Cheltuielile consacrate cercetării și dezvoltării noilor produse sînt importante ; pentru un mare număr de țări cum ar fi S.U.A., R. F. Germania, Franța etc. se estimează că cheltuielile de cercetare s-au ridicat la aproximativ 4% din cifra de afaceri. Totuși efortul de cercetare a fost mai limitat în alte țări (Austria, Japonia).

Fiecare grup face eforturi în scopul diversificării producției sale pentru a atenua rolul concurenței. Pentru fiecare produs, întreprinderile încearcă să determine proprietățile specifice susceptibile de a antrena o mai mare stabilitate a prețurilor. Se înțelege atunci importanța sumelor consacrate cercetării. Este, în acest caz permis de a spune că cheltuielile de cercetare în domeniul nailonului 66 au fost evaluate la 27 mil. dolari. După alte informații, Du Pont de Nemours a investit 45 mil. dolari pentru punerea la punct a nailonului și 200 mil. dolari pentru prima realizare industrială. I.C.I. a cheltuit pentru cercetare și pentru punere în producție pe scară industrială a fibrelor poliesterice 134 mil. dolari. Punerea la punct a fibrelor elastomere Lycra a necesitat o cheltuială evaluată la 10 mil. dolari. Costul cercetării poliamidei 11 (Rilsan) s-a ridicat la 30 mil. dolari.

Statele Unite au consacrat în 1966 4,75% din cifra de afaceri totală a industriei cheltuielilor de cercetare. În perioada 1960—1967 cheltuielile de cercetare în domeniul fibrelor chimice au crescut de trei ori. Creșterea constituie aproximativ 5% din fondul de circulație și aproximativ 30% din volumul total al investițiilor în producția fibrelor chimice.

În Japonia pentru cercetare s-a cheltuit mult mai puțin în 1966 și anume 2,9% din cifra de afaceri [7]. În medie, în perioada 1960—1965 cheltuielile pentru cercetare și dezvoltare în Japonia s-au ridicat la 32,3 mil. dolari (22 mil. în 1960, 53 mil. în 1964, 30 mil. în 1965).

O problemă care nu a primit încă pînă în prezent o soluție complet satisfăcătoare în Japonia este aceea a obținerii în condiții economice a unei fibre sintetice care să prezinte caracteristicile superioare ale mătăsii naturale din punct de vedere al aspectului și al confortului la purtare (luciu, tușeu plăcut), dar totodată proprietăți de întreținere ușoară și o mai bună durabilitate.

În vederea punerii la punct a acestei probleme, se cheltuiesc sume importante, rezolvarea interesînd deosebit de mult industria textilă japoneză, datorită faptului că aceasta consumă în prezent 70% din producția mondială de mătase naturală.

Lucrările de cercetare se orientează în prezent în trei direcții :

- modificarea polimerilor convenționali ;
- grefarea polimerilor ;
- noi tipuri de polimeri.

Industria de fibre chimice din R. F. Germania, la rîndul său, a consacrat cercetării și dezvoltării 4—5% din cifra de afaceri.

Pe de altă parte, este interesant de subliniat că cheltuielile pe cercetător sînt mult mai mari în Statele Unite față de alte țări (pentru care se dispune de date : R.F.G. și Japonia).

În 1966—1967, industria americană de fibre chimice avea 2 300 ingineri și tehnicieni care se ocupau cu cercetarea și dezvoltarea. Pentru anul 1966, cheltuielile pe cercetător s-au evaluat la 58 478 dolari, în Japonia în același an au fost de 17 647 dolari (19 218 dolari în 1965), iar în R.F.G. de aproximativ 17 000 dolari.

Pentru a scoate în evidență diferențe care pot să existe între țări și deci între întreprinderi, se specifică de exemplu că industria suedeză nu a consacrat decît 600 000 dolari cercetării în anul 1966. În Statele Unite, la fiecare 1 000 oameni care lucrează în industria fibrelor chimice, reveneau în 1964, 42 cercetători, iar în Japonia în 1967 reveneau 21 cercetători.

I.8. Noi domenii de utilizare a fibrelor chimice

Timp îndelungat fibrele chimice erau folosite în special pentru confecționarea de îmbrăcăminte, lenjerie și articole de tapițerie.

Pe măsura dezvoltării industriei, consumul de fibre pentru articole tehnice s-au dezvoltat în paralel și această tendință s-a accentuat, odată cu progresul realizat în domeniul fibrelor sintetice, cu proprietăți fizico-mecanice frecvent superioare fibrelor naturale.

În prezent se asistă la introducerea folosirii fibrelor în anumite domenii speciale ale tehnicii și pregătirii lor pentru anumite ramuri ale tehnicii viitorului. Este vorba de domenii în care se impun fibrelor condiții foarte severe nu numai din punct de vedere al rezistențelor mecanice cât mai ales la acțiunea căldurii și a diferitelor radiații.

Aceste probleme se rezolvă prin tehnologii noi de prelucrare și prin fabricarea de noi tipuri de fibre. Ținând seama de termostabilitatea relativ redusă a fibrelor, de costul ridicat și dificultățile de fabricare a unor fibre organice care rezistă la temperaturi ridicate, rolul principal revine fibrelor anorganice, metalice, de carbon, carbură de bor etc.

Un element de care nu se ține seama în suficientă măsură constă în faptul că sarcina de rupere a fibrelor sau filamentelor individuale este mult mai mare decât a firelor. Fibra sau filamentul are o constituție mai compactă decât firul și aceasta explică rolul de întărire al fibrelor, prin încorporarea într-o matrice a diferiților polimeri, conducând la materialele armate cu foarte numeroase aplicații.

Înlocuirile pieselor metalice prin piese în a căror compoziție intră fibre textile poate să apară în cazul unei examinări superficiale, ca o aberație economică din cauza diferenței de costuri. Chiar dacă în viitor această diferență se va micșora, totuși prețul fibrelor de fabricație complexă, cum este cazul fibrelor carbon, se va menține cu mult superior față de al metalelor uzuale.

Totuși, folosirea fibrelor cu caracteristici termice și mecanice bune se va dezvolta rapid în domeniul construcției de rachete, avioane, elicoptere și vase rapide.

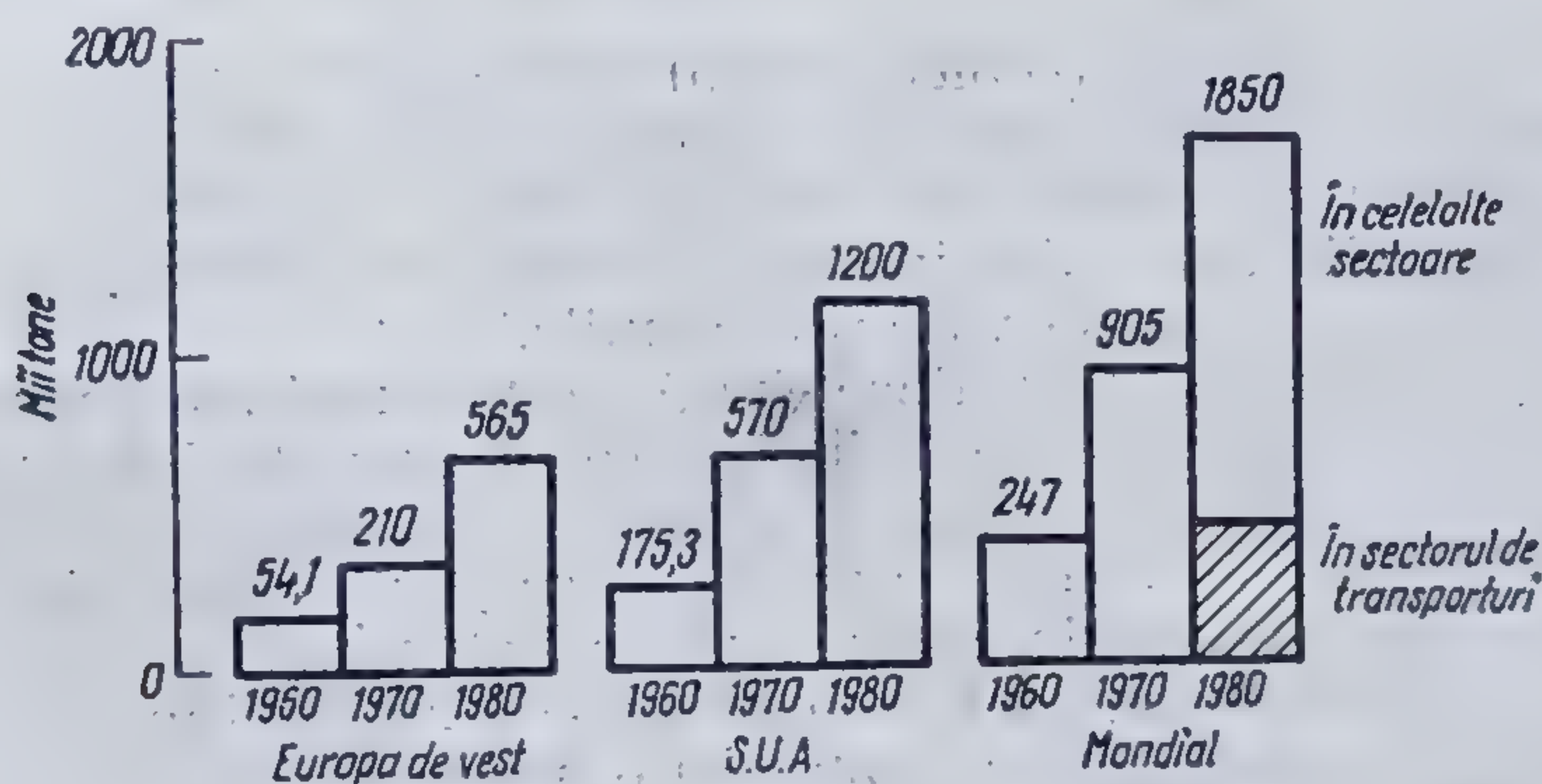


Fig. I.11. Perspectivele consumului de fibre chimice și a celor de sticlă pentru scopuri tehnice.

O utilizare cu bune perspective a fibrelor chimice este în industria mijloacelor de transport și circulație ca prelate, benzi, transportoare pentru colete, în exploatarea minieră, materii prime, recipiente flexibili etc. (fig. I.11) [11].

II. Condițiile principale pe care trebuie să le îndeplinească polimerii pentru a fi filabili

Studiile asupra constituției fibrelor naturale și chimice au scos în evidență un anumit număr de condiții pe care trebuie să le satisfacă o substanță pentru a putea conduce la un fir de calitate. Ele au servit ca ghid la dezvoltarea producției de fibre chimice.

Aptitudinea unei substanțe de a lua structură fibroasă este legată de natura sa macromoleculară și, mai precis, de constituția liniară a macromoleculelor. Această constatare este valabilă atât pentru substanțele minerale cât și pentru cele organice sau biologice. Azbestul, bine cunoscut pentru structura sa fibroasă, este un silicat al cărui anioni gigantici se repetă în lungul lanțului în direcția axei fibrei. Anhidrida sulfurică, sub formă fibroasă, este de asemenea formată din atomi de sulf și oxigen. Se cunoaște faptul că fibrele celulozice, mătasea și fibrele proteice sînt constituite la fel din macromolecule filiforme. Eventual, structura macromoleculară tridimensională poate să se adapteze la formarea de fibre; acesta este cazul cheratinei din lînă și păr. Dacă este vorba de macromolecule la care repartiția legăturilor covalente este aceeași în cele două direcții în spațiu, așa cum este la grafit sau la mică, substanța are o structură lamelară. Macromoleculele organice tridimensionale nu au condus la formarea de fibre. Totuși, sticla, care după toate aparențele are o structură tridimensională, poate fi filată în stare topită și dă o materie textilă, ale cărei întrebuințări au crescut mult în ultima vreme.

Dacă constituția macromoleculară liniară este o formă structurală care trebuie realizată pentru a obține produse sintetice fibroase, ea nu este suficientă pentru ca acestea din urmă să aibă calități textile. Cauciucul, metilceluloza, poliacetatul de vinil sînt formate din macromolecule liniare, fără ca aceste produse să formeze fibre textile.

Calitatea esențială a unei fibre chimice este o rezistență mecanică longitudinală mare, datorită interacțiunilor ce se exercită între macromolecule. Altfel spus, trebuie ca fibra să-și păstreze o cristalinitate înaltă, care să-i asigure filarea și etirarea. Aceasta nu se poate obține decît în cazul macromoleculelor foarte simetrice, care se pot aranja destul de regulat unele alături de altele pe cea mai mare parte a lungimii lor. Este încă necesar ca aceste macromolecule să nu aibă o prea mare flexibilitate internă, care prin jocul rotațiilor în jurul legăturilor covalente ale lanțului să permită replierea dezordonată sub efectul agitației termice și să readucă firul în stare amorfă, fie la temperatura normală, fie la o temperatură puțin ridicată. Intensitatea interacțiunilor moleculare este dealtfel un factor al stabilității ordonării cristaline.

Totuși, rezistența longitudinală a fibrei nu este singurul factor esențial. Firul trebuie să păstreze o bună suplețe pentru a rezista la eforturi

de îndoiri repetate, fără a se rupe. El trebuie să aibă o anumită elasticitate și să nu sufere deformări permanente sub acțiuni mecanice normale. Alți factori ai stabilității de ordonare cristalină sînt : rezistența la lumină, la apă, la agenții atmosferici sau chimici, stabilitatea termică sub temperatură de înmuiere (150 °C), capacitatea tinctorială și ușurința la filare.

Deci trebuie să fie îndeplinite un ansamblu de calități mecanice, fizice sau chimice, la care se adaugă și condițiile de accesibilitate a materiilor prime și a prețului de cost, care limitează alegerea substanțelor apte de a furniza fibre textile de un real folos.

În principiu, condițiile ce se cer polimerilor filabili sînt :

— masă moleculară relativ mare — egală în majoritatea cazurilor cu 10 mii pînă la cîteva milioane — și corespunzător, un grad de polimerizare ridicat ;

- forma întinsă, liniară, asimetrică a macromoleculelor ;
- prezența grupelor polare în macromoleculă ;
- capacitatea de a se dizolva și de a da soluții concentrate sau de a se topi fără descompunere ;
- capacitatea de orientare și cristalizare ;
- accesibilitatea materiilor prime.

II.1. Masa moleculară

După masa lor moleculară și după proprietățile fizice, polimerii se deosebesc foarte mult de reprezentanții inferiori ai aceleiași serii omoloage, deși între compușii cu masă moleculară mică și compușii macromoleculari nu există o delimitare precisă.

Se știe că creșterea masei moleculare în limitele aceleiași serii omoloage este însoțită de ridicarea punctului de topire, a punctului de fierbere, cum și de micșorarea solubilității și a volatilității. De aceea, compușii macromoleculari, spre deosebire de cei cu masă moleculară mică, nu sînt volatili, sînt greu solubili sau complet insolubili, au o temperatură de topire destul de înaltă sau sînt complet infuzibili. Substanțele macromoleculare naturale și sintetice se caracterizează și prin faptul că molecula lor este formată dintr-un număr mare de unități structurale identice. Astfel, unitatea structurală a celulozei este anhidroglucoza ($C_6H_{10}O_5$), a policlorurii de vinil este clorura de vinil ($CH_2=CHCl$) etc. Aceste unități structurale numite „meri” se repetă de sute de mii de ori într-un lanț macromolecular, de unde și denumirea de polimeri înalți. Numărul merilor conținuți într-o macromoleculă se numește *grad de polimerizare* sau de *poli-condensare*.

Atît în procesul formării macromoleculelor naturale, cît și în producerea celor sintetice, nu rezultă lanțuri macromoleculare de aceeași lungime. În realitate, substanțele macromoleculare sînt amestecuri de compuși izostructurali, dar cu grad de polimerizare diferit. Este clar că și masele moleculare ale macromoleculelor care intră în structura unei substanțe

macromoleculare vor fi diferite. Gradul mediu de polimerizare este un indice ce caracterizează într-o anumită măsură un polimer înalt. Este însă necesar să se cunoască și numărul de lanțuri cu grad de polimerizare mai mic sau mai mare decât media. Repartizarea macromoleculelor dintr-un polimer între diferitele grade de polimerizare se numește *dispersia masei moleculare* și se reprezintă într-o curbă de repartiție.

Limitele gradelor de polimerizare ale polimerilor filabili depind de constituția chimică a polimerului și de caracterul grupelor polare din catene. De exemplu, pentru polimerii heterocatenari care conțin grupe funcționale în catena macromoleculară (poliamide, poliesteri, poliuretani, celuloză) sînt suficiente catene mai scurte cu $GMP=100-300$, iar pentru polimerii carbocatenari sînt în general necesare catene macromoleculare mai lungi, cu $GMP=1\,000-2\,500$, pentru a se atinge rezistența de un același ordin de mărime. Grupele funcționale polare sporesc coeziunea intermoleculară.

Recent s-a formulat ipoteza în care determinantă este lungimea catenei macromoleculare și nu masa moleculară, respectiv gradul de polimerizare. Sub o anumită valoare a masei moleculare (M_1) polimerii nu sînt filabili, iar peste o anumită limită (M_2) devin greu filabili din cauza viscozității prea mari a topiturii sau a soluțiilor. Masa moleculară influențează și gradul maxim de etirare posibil a fi aplicat fibrelor. Odată cu creșterea masei moleculare, crește și rezistența mecanică a fibrelor, adică tenacitatea, elasticitatea, rezistența la frecare, rezistența la îndoiri repetate. În consecință la alegerea greutateii moleculare optime trebuie examinați toți factorii ce sînt influențați de aceasta. Masele moleculare ale polimerilor sintetici utilizați la filare sînt în general mai mici decât cele necesare pentru utilizarea acelorași polimeri ca mase plastice. Dispersia moleculară cît mai omogenă este o altă condiție pe care trebuie s-o îndeplinească polimerii filabili. Prezența oligomerilor poate de asemenea influența proprietățile fibrelor.

II.2. Forma macromoleculelor

Materialele fibrilare se obțin, în general, numai din macromoleculele filiforme. Proprietățile fibrelor depind și de forma acestor macromolecule. Macromoleculele polimerilor pot fi împărțite (în funcție de forma lor) în următoarele grupe: a) filiforme, neramificate, întinse; b) filiforme, încrêțite; c) ramificate; d) sferice; fig. II.1).

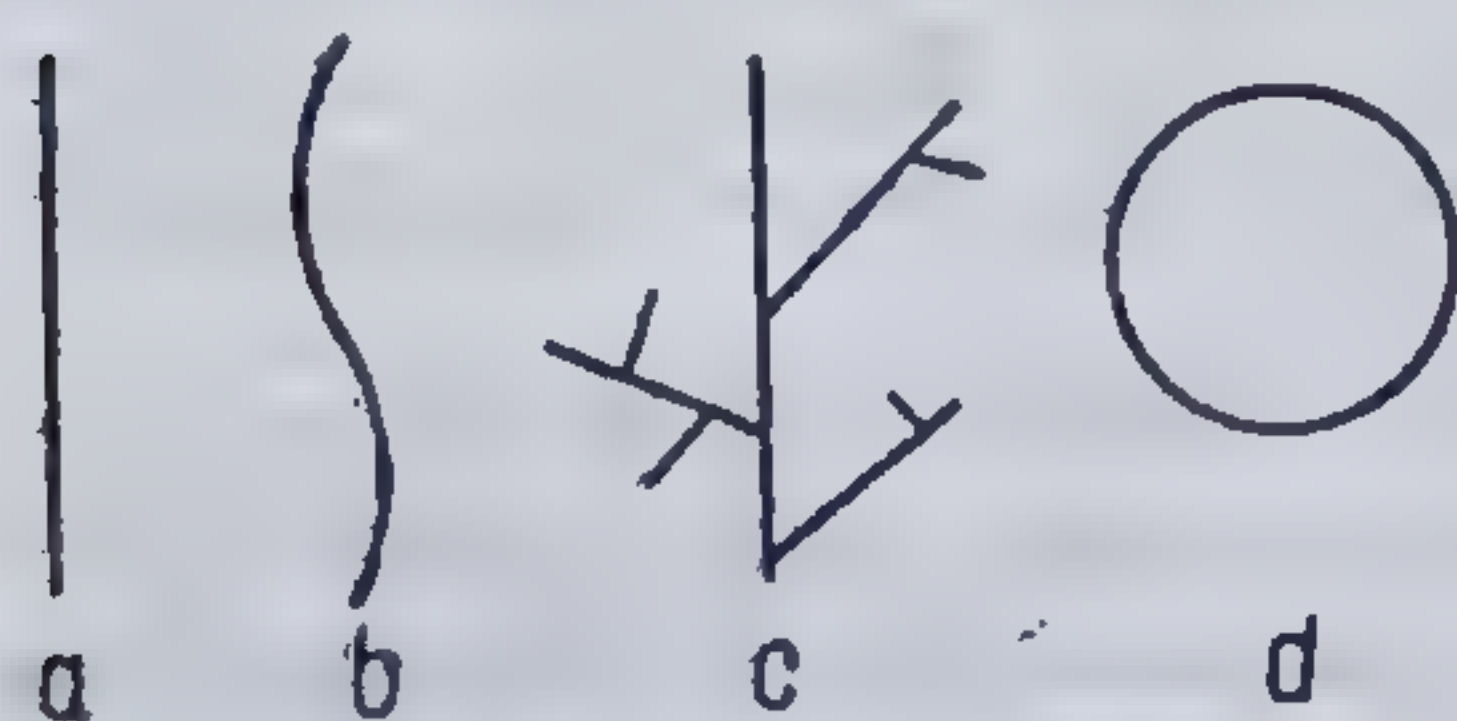


Fig. II.1. Diferite forme ale macromoleculelor.

Explicația necesității formei liniare a macromoleculelor pentru fibre constă în faptul că numai macromoleculele filiforme oferă posibilitatea unei împachetări compacte, unei așezări cît mai ordonate, unei cristalinități avansate și a orientării prin etirare în lun-

gul fibrei cu stabilirea de legături intermoleculare, ceea ce favorizează existența temperaturilor de topire înalte și a rezistențelor mecanice bune. În general, orice grefare de catene laterale și orice ramificare a macromoleculei filiforme are ca rezultat micșorarea temperaturii de topire și a rezistenței mecanice și mărirea capacității de dizolvare a polimerilor și a fibrei. Moleculelor filiforme li se atribuie o formă rigidă de bastonaș sau o formă ondulată. Forma rigidă (după Staudinger) de bastonaș a macromoleculelor a stat mult timp la baza interpretării structurii fibrelor. În prezent există o serie de lucrări experimentale ale cercetătorilor sovietici (Karghin, Kozlov) care sprijină interpretarea după care, în realitate forma moleculelor în substanțele macromoleculare fibroase este, mai mult sau mai puțin ondulată. În lanțul macromolecular, atomii sau grupele de atomi (unități structurale) au posibilitatea unei rotații libere în jurul axei valenței. Legăturile frecvente în substanțele macromoleculare ca: —C—C , —C—N , C—O— permit asemenea rotații.

Macromoleculele a căror formă nu permite adaptarea lor la împachetarea compactă, cu forțe intermoleculare slabe, dau substanței respective proprietăți asemănătoare cauciucului. În cazul polimerilor izotactici folosiți pentru fibrele de polipropilenă volumul total al catenelor laterale crește. Dar și în cazul poli-olefinelor cu structura izotactică, creșterea numărului de grupe metilenice în catenă laterală, duce la o scădere a temperaturii de topire pentru toate tipurile de astfel de polimeri.

II.3. Prezența grupelor funcționale polare

La polimerii filabili care conțin în moleculă grupe polare, prin efectul orientării, grupele din două macromolecule vecine pot ajunge la un moment dat față în față și astfel, pe parcursul macromoleculei, se stabilesc din loc în loc legături speciale transversale (legături de hidrogen) între macromoleculele vecine pe care le înmănunchează într-un fascicul. Acestea conferă filamentului o tenacitate cu atât mai mare cu cât orientarea macromoleculelor în fibră este mai avansată și cu cât etirarea a fost mai puternică.

Natura grupelor funcționale polare din macromolecula polimerului determină intensitatea atracției dintre catene prin forțe intermoleculare. Cu cât numărul grupelor polare și polaritatea acestora este mai mare, cu atât atracția dintre macromolecule este mai intensă, gradul de cristalinitate mai avansat, temperatura de topire mai înaltă și rezistența fibrei mai mare. Cea mai puternică energie de legătură între molecule se realizează prin legăturile de hidrogen, aceasta este de 2—3 ori mai mare decât cea a forțelor intermoleculare obișnuite (van der Waals). În general, s-a considerat că polimerii sintetici corespunzători pentru producerea fibrelor sintetice trebuie necondiționat să conțină în macromolecula lor funcțiuni chimice

polare capabile să formeze legături intermoleculare puternice. Rezistența mare a fibrelor poliamidice se datorează în mare măsură, conform acestei concepții, legăturilor de hidrogen dintre macromolecule. Obținerea fibrelor polipropilenice izotactice a demonstrat însă posibilitatea de a se obține fibre sintetice cu proprietăți fizico-mecanice superioare și în cazul poliolefinelor care nu conțin funcțiuni polare și legături de hidrogen între macromolecule. Acestea pot rivaliza cu proprietățile celor mai bune fibre sintetice cunoscute. Proprietățile fizico-mecanice ale fibrelor sînt, în general, funcție de energia legăturilor de hidrogen dintre macromolecule. Ele depind în același timp și de gradul de orientare și cristalinitatea macromoleculelor în fibră, care nu sînt în funcție numai de prezența grupelor polare și a legăturilor de hidrogen, ci în primul rînd de regularitatea structurii sterice și formei macromoleculelor. Dacă proprietățile fizico-mecanice în unele cazuri nu sînt condiționate de prezența grupelor funcționale, capacitatea tinctorială a fibrelor este în mod hotărîtor determinată de existența acestora în polimer, de natura și concentrația lor.

II.4. Solubilitatea și topirea

Acești factori sînt dintre cei mai importanți care arată dacă polimerul se pretează în mod practic la fabricarea fibrelor chimice. Pentru ca polimerul să fie apt pentru obținerea de fibre chimice este necesară sau solubilitatea lui completă pentru a obține soluții concentrate viscoase, sau topirea lui la temperaturi ridicate fără a se descompune.

Prepararea soluțiilor de filare, care se efectuează după diferite sisteme, este o fază obligatorie a procesului tehnologic de fabricare a fibrelor chimice. Numai în cazul fibrelor poliamidice sau a altor fibre sintetice heterocatenare care se filează din topitură, nu este necesară prepararea soluțiilor de filare.

Posibilitatea de dizolvare a compușilor macromoleculari este determinată de doi factori: energetic și entropic. Influența factorului energetic duce la ruperea legăturilor intermoleculare din polimer, în urma reacționării grupelor funcționale active ale macromoleculelor cu solventul (procesul de solvatare). Astfel devine posibilă trecerea în soluție a diferitelor macromolecule, sau dispersarea grupelor de molecule. Influența factorului entropic duce, în urma amestecării moleculelor de polimer cu moleculele de solvent, la creșterea mobilității macromoleculelor de polimer în mod similar cu fenomenul de amestecare a două soluții. După ce se amestecă polimerul cu solventul, crește entropia sistemului și se mărește stabilitatea lui termodinamică. Influența factorilor indicați asupra procesului de dizolvare se manifestă în mod diferit pentru diferitele clase de polimeri și solvenți. Sînt cunoscute cazurile cînd dizolvarea polimerilor se produce aproape exclusiv datorită acțiunii factorului entropic, altele cînd factorul energetic este decisiv. S-au găsit totuși metode pentru a obține fibre și din

polimeri care nu se topesc și nu se dizolvă. În acest sens trebuie menționate procedeele de filare din suspensie și filarea chimică, ca o consecință a cuplării filării cu policondensarea interfacială. În unele cazuri se recurge la modificarea compușilor macromoleculari pentru a-i face corespunzători filării fie prin procedee chimice (copolimerizare, grefare, bloc polimerizare etc.) fie prin procedee fizice (cofilarea unui amestec de topituri sau soluții a doi sau mai mulți polimeri).

II.5. Capacitatea de orientare și de cristalizare

După filare macromoleculele sînt dispuse în filament haotic, astfel încît proprietățile fizico-mecanice ale acestor fibre sînt inferioare. Numai după etirare, cînd macromoleculele se orientează, proprietățile fizico-mecanice devin corespunzătoare. De aceea, capacitatea de orientare este o condiție obligatorie pentru polimerii filabili. Regularitatea structurală a polimerului determină în anumite condiții apariția unor structuri cristaline macromoleculare, sub forma unor cristale, care se orientează la etirare. Cristalinitatea nu este o condiție obligatorie pentru ca un polimer să poată fi utilizat ca fibră, dar ea conferă fibrelor temperaturi de topire mai înalte, rezistențe mecanice mai mari și stabilitate la acțiunea dizolvanților și a agenților chimici. Totodată cristalinitatea avansată constituie o piedică la orientarea macromoleculelor în timpul etirării, care poate fi însă înlăturată prin aplicarea unei tehnologii corespunzătoare.

II.6. Accesibilitatea materiilor prime

Întrucît industria fibrelor chimice reprezintă o producție de mare tonaj, proporțiile de fabricare a diferitelor sorturi ridicîndu-se la sute și mii de tone pe an, este natural ca numai polimerii care există în cantități masive, sau care pot fi obținuți în proporții industriale pornind de la materii prime accesibile, existente în cantități mari, să fie întrebuintate ca materii prime în industria fibrelor textile.

Folosirea complexă a materiei prime, a deșeurilor agricole și de fabricație, alături de rezultatele muncii de cercetare științifică, trebuie să asigure crearea unor tipuri noi de polimeri care să satisfacă cerințele indicate mai sus, pentru a putea fi prelucrați pe fibre.

III. Proprietățile fibrelor chimice

Proprietățile studiate pot fi convențional împărțite în 3 categorii mari : geometrice, fizico-mecanice și chimice.

Clasificarea proprietăților fibrelor textile

TABELUL III.1

Geometrice	Fizico-mecanice	Chimice
<i>Lungime</i> — valoare medie — distribuție <i>Secțiunea transversală</i> — valoarea medie — distribuție — formă <i>Încălzirea</i> — frecvența — forma	<i>Densitate</i> — liniară — de volum <i>Termice</i> — punct de topire — tranziție — conductivitate <i>Optice</i> — birefrigență — indice de refracție — luciul și culoarea <i>Electrice</i> — rezistivitatea — constantă dielectrică <i>Suprafața</i> — afinare — fricțiune <i>Mecanice</i> — întindere — compresie — torsiune — îndoire — forfecare	<i>Comportare la :</i> — acizi — alcalii — oxidare — reducere — încălzire — sorbție — umezeală — coloranți — umflare — anizotropie

III.1. Caracteristicile geometrice

Aceste proprietăți includ diverse aspecte dimensionale și anume : lungime, încrețituri, suprafața secțiunii transversale și formă. Ondulația este un factor care arată forma longitudinală a încrețiturilor. Proprietățile geometrice ale fibrelor scurte au o importanță deosebită la prelucrarea în fire toarse, când intervine lungimea fibrei și eficiența procesului depinde de ea. În cazul celofibrelor se preferă ca numărul fibrelor cu mult mai scurte decât media, să fie cât mai mic posibil.

Suprafața secțiunii transversale sau finețea este de asemenea remarcată în eficiența proceselor textile și calitatea produsului final. Numărul de fibre dintr-o secțiune transversală de fir, de o mărime dată, depinde de finețea fibrei ceea ce înseamnă că, cu cât secțiunea transversală a fibrei este mai mică, cu atât vor fi mai multe fibre adunate într-un fir.

Suprafața secțiunii transversale a fibrei se determină cu multe greutate experimentale, evaluându-se cel mai corect prin observarea directă și măsurarea la microscop. Acesta este un test distructiv, cu reproductibilitate redusă, efectuându-se destul de dificil. Măsurarea diametrului fibrei din observațiile microscopice ale imaginilor longitudinale este mult mai

ușor de făcut, însă aspectul secțiunii transversale la anumite fibre poate duce la serioase erori.

Trebuie reținut totuși că fibrele cu secțiune mică nu pot fi prelucrate eficient. O anumită nivelare a ondulării fibrei, este esențială pentru ca fibra să fie aptă de a se lucra pe o instalație convențională din industria textilă. Toate fibrele naturale sînt încrețite, iar cele chimice trebuie încrețite artificial pentru a fi prelucrate în fire toarse. În fibrele artificiale, încrețirea filamentelor este produsă prin diferite procedee mecanice, în timp ce ele sînt tăiate anterior, în fibre scurte. La unele fibre sintetice, a fost posibilă să se realizeze o încrețire care se datorează structurii. În aceste cazuri configurația încrețită este o reflectare a structurii moleculare și poate fi considerată drept stare de echilibru. Încrețirea unei fibre poate fi descrisă în termeni geometrici prin frecvența de încrețire, amplitudine, sau în termeni energetici cum ar fi forța sau energia necesară pentru descrețirea ei.

Lungimea, finețea și încrețirea fibrelor naturale nu pot fi controlate ușor și valoarea economică a fibrelor este puternic dependentă de netezimea și uniformitatea acestor proprietăți. În fibrele artificiale, aceste proprietăți de fibră pot fi controlate la fabricare. Lungimea este realizată la valoarea dorită și uniformitatea lungimii este relativ mare. Suprafața secțiunii transversale sau finețea este controlată de diametrul orificiilor filierei și cantitatea de material filat. Astfel, finețea se obține după necesități, în concordanță cu destinația fibrei. În general, proprietățile geometrice ale fibrelor naturale variază de la fibră la fibră, atît într-un lot dat, cît și în mai multe loturi, din același tip de fibră. La fibrele chimice proprietățile geometrice sînt foarte uniforme datorită controlului producției, care se realizează în instalațiile de fabricație industriale.

III.2. Proprietățile fizice

Este evident că la aprecierea utilității textile ale unei fibre trebuie luate în considerare aproape toate proprietățile fizice ale substanțelor, precum și raporturile între aceste proprietăți. Deoarece fibrele, în utilizare sînt adesea supuse la acțiunea temperaturii este necesar ca ele să aibă temperatura de topire sau de degradare ridicată. Este necesar ca proprietățile fibrei să fie relativ constante funcție de temperatură, pe toată durata de utilizare. În general, fibrele textile vor fi optic opace astfel că indicii lor de refracție trebuie să fie semnificativ diferiți de cei comuni, specifici mediului înconjurător în speță aerul și apa. Luciul și culoarea sînt proprietățile optice care determină la o fibră calitatea estetică și cerința ei pentru consumator.

Proprietățile electrice de asemenea, afectează utilitatea fibrei. Din cauza structurii lor chimice, aproape toate fibrele textile sînt neconducătoare de electricitate și rezistivitățile lor ridicate le clasifică ușor ca izolatori. Fibrele sînt supuse la electrizare statică și anumite moduri de descărcare le face să fie folosite în filaturi în finisarea textilă și la alte întrebuințări. Electrizarea statică este un caz particular pentru fibrele hidrofobe care nu absorb apă din atmosferă pentru a forma un sistem conductor electric bun. S-a dezvoltat un număr de tratamente antistatice ce reduc încărcarea statică generală în prelucrarea textilă și în timpul folosirii finale [16].

Caracteristicile de suprafață sînt totuși de o importanță unică. Frecarea fibrilară și afînarea geometrică sînt două proprietăți de suprafață care pot fi controlate sau specificate și care determină prelucrabilitatea fibrei.

III.3. Proprietățile chimice și fizico-chimice

Fibrele trebuie să fie rezistente la efectele acizilor, alcaliilor, agenților reducători, de oxidare cît și la iradierea de tip electromagnetic sau cu particule. Rezistența la aceste sisteme de degradare este cerută pentru durate de expunere scurte la doze mari sau reactivi concentrați, cît și pentru durate lungi de expunere la sisteme slabe sau diluate.

III.3.1. Conținutul de umiditate

Cele mai multe fibre textile sînt higroscopice și deci capabile să absoarbă umezeala din atmosferă. Capacitatea unei fibre de a absorbi apă este o reflectare directă a structurii chimice. Sorbția de umiditate urmează izoterma lui Langmuir ceea ce înseamnă că mărimea sorbției vaporilor de apă este proporțională cu presiunea parțială a vaporilor de apă în atmosferă. Izotermele tipice umiditate/sorbție sînt date în fig. III.1 pentru unele fibre textile.

Proprietățile umiditate/sorbție pentru fibrele textile sînt în general exprimate prin conținutul de umiditate sau umiditatea reținută conform ecuațiilor 1 și 2.

$$\frac{\text{greutatea umedă} - \text{greutate uscată}}{\text{greutate umedă}} \times 100 = \text{conținutul de umiditate \%} \quad (1)$$

$$\frac{\text{greutatea umedă} - \text{greutatea uscată}}{\text{greutate uscată}} \times 100 = \text{umiditatea reținută \%} \quad (2)$$

Condițiile atmosferice de 65% umiditate relativă și 20 °C sînt folosite pentru determinarea umidității reținute a fibrelor textile deși este de mare importanță să cunoaștem reținerile în alte condiții decît cele standard. Multe alte proprietăți ale fibrelor depind de conținutul de apă. Aceste proprietăți prin urmare trebuie determinate în condiții atmosferice controlate. Este prin urmare important să cunoaștem proprietățile fibrelor în toate condițiile atmosferice la care ele pot fi supuse, dar condițiile trebuie specificate încercînd să se facă compararea între fibre.

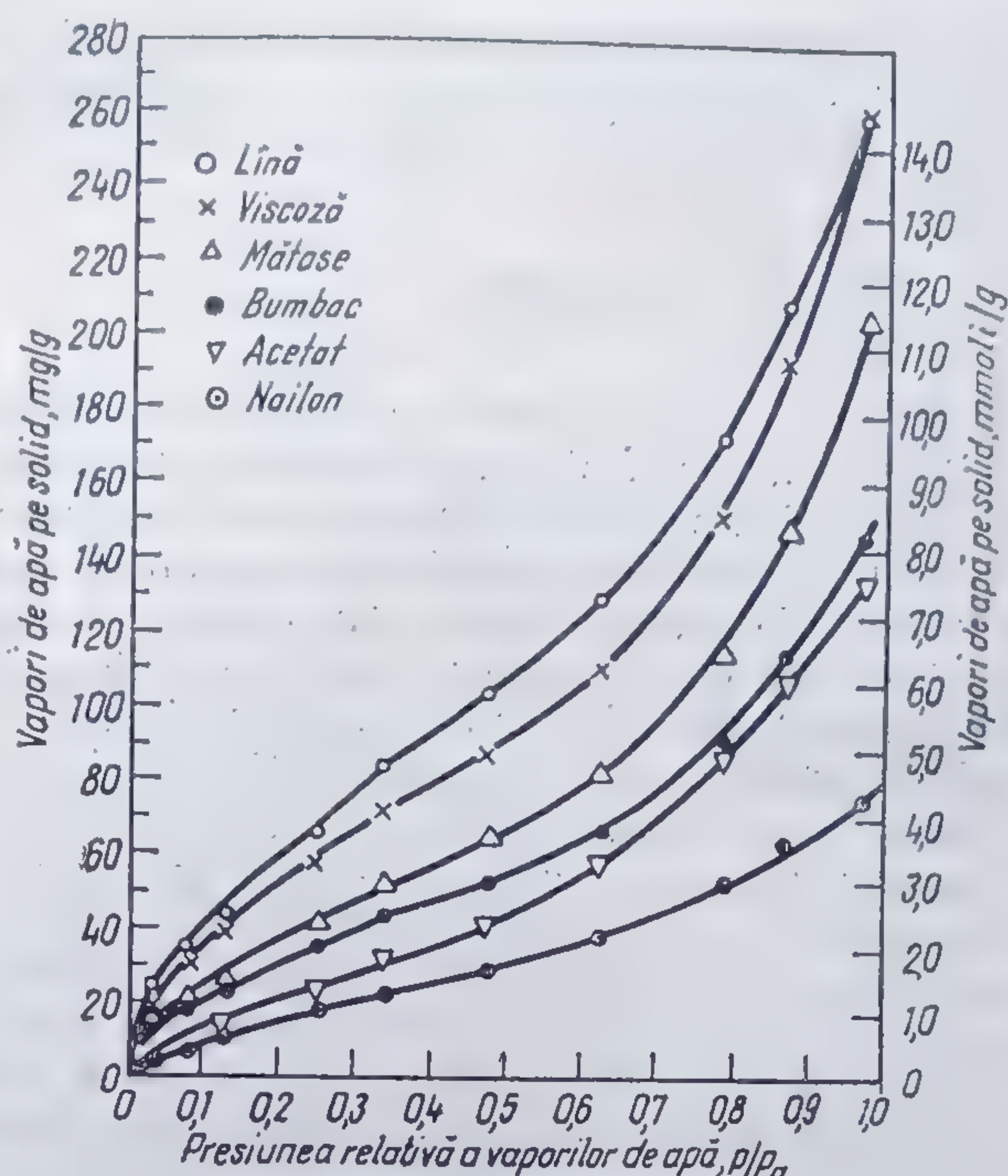


Fig. III.1. Izotermele absorbției de apă pentru fibre textile la 25 °C.

III.3.2. Caracteristicile de colorare

Trebuie să se ia în considerare sorbția speciilor moleculare altele decît apa, din atmosferă sau din soluție. Proprietățile de sorbție cele mai importante ale fibrelor textile sînt caracteristice vopsirii, aceasta descriind viteza și mărimea sorbției de coloranți din soluția externă. Pentru ca o fibră să fie folosită în textile trebuie să interacționeze cu o clasă cunoscută de coloranți. Complexul fibră-colorant trebuie să reziste la lumină, la radiații, la spălare, la uscare și la alte acțiuni.

Procesul de vopsire depinde de prezența grupelor funcționale din structura fibrei, grupe ce sînt capabile să interacționeze cu colorantul. Afinitatea diferiților coloranți pentru fibrele textile este dependentă de structurile chimice ale colorantului și fibrei. Aceasta nu trebuie să se confunde cu viteza vopsirii care se referă la organizarea supramoleculară a fibrei și la capacitatea colorantului de a pătrunde și difuza în interiorul ei. Viteza este așadar direct influențată de concentrația colorantului în soluția externă, de temperatură și prezența diferitelor adaosuri în soluția de vopsire,

de pH, de gradul de agregare a colorantului în soluția externă și în fibră. Efectul acestor variabile cât și a altora asupra vitezei colorării, precum și alte aspecte chimice și fizice ale vopsirii sînt excelent tratate la finisaj.

III.3.3. Umflarea

Umflarea este o proprietate chimică care se referă direct la caracteristicile de sorbție a fibrei. Ea poate fi definită ca schimbări dimensionale ce au loc cînd fibrele sînt supuse unui proces de absorbție. Fibrele sînt puternic anizotrope și ca rezultat ele se umflă mai mult transversal decît longitudinal. Umflarea fibrelor în sistemele apoase sau în amestec în atmosferă cu umiditate relativă mare este de o importanță deosebită deoarece fibrele sînt frecvent supuse mediului înconjurător. Stabilitatea dimensională la spălare a țesăturilor textile depinde direct de fenomenul de umflare a fibrei deși, alți factori, cum ar fi proprietățile mecanice ale fibrei în stare umedă sînt cunoscute ca importante în această conexiune. Umflarea termodinamică reală a fibrei este reversibilă. Cu toate acestea, destul de frecvent, absorbția va determina o destrucție a structurii interne a fibrei și schimbările dimensionale ce însoțesc acest proces nu vor fi reversibile. Este important, deși destul de greu, să se facă diferențierea între umflare reversibilă termodinamică și alterările ireversibile în structura fibrelor.

III.4. Comportarea mecanică

Deoarece fibrele chimice constituie elemente de construcție și rezistență ale unor materiale textile și tehnice, este normal ca proprietăților lor mecanice să li se dea atenția cuvenită. Smith [13] a dovedit că baza unei folosiri ingineresti a fibrelor chimice formează proprietățile mecanice ale acestora. Aceste proprietăți descriu răspunsul fibrei la forța de deformare în condițiile care induce tensiune, compresie, torsiune sau încovoiere. Deformațiile torsionale sînt analizate normal în termen de forțe de forfecare. Această încovoiere poate fi considerată că produce simultan tensionare și forțe de compresie în jurul axei neutre a fibrei. Proprietățile mecanice sînt evaluate obișnuit în condiții standard de temperatură și umiditate ($\varphi=65\%$ și $T=20^\circ\text{C}$) și în condiții anume specificate ca forțe aplicate. Deoarece fibrele se expun la acțiunea unor medii chimice atît în procesul normal de fabricare și prelucrare, cît și în timpul folosirii lor, este important să se evalueze proprietățile mecanice prin referire la mediu chimic înconjurător. Proprietățile mecanice ale fibrelor chimice cît și a altor materiale pot fi privite funcție de o serie de factori și anume : rezistență, alungire, rigiditate, elasticitate, reziliență și durabilitate. Informații asupra acestor proprietăți mecanice se obțin din curbele sarcină — alungire sau forță — deformație care se exprimă în grafice. Din punct de vedere a for-

mei geometrice a fibrelor și a dimensiunilor, aceste curbe se folosesc frecvent sub tensiune uniaxială. Metoda de a obține o curbă forță-deformație constă în a supune fibra unei forțe crescătoare în timp ce înregistrăm extinderea. Alternativ, fibra poate fi supusă controlului extensiei în timpul înregistrării forței printr-un procedeu asemănător. Cele mai multe teste industriale cu raporturi constante viteză/forță și viteză/extensie sînt valabile cu suficientă sensibilitate pentru a permite o evaluare justă a proprietăților mecanice. Curbele forță/alungire ce se obțin prin aceste procedee pot fi normalizate la secțiunea transversală a fibrei ca și curba forță/întindere care poate fi derivată. Se practică în studiul fibrelor, folosirea inițială a secțiunii transversale pentru normalizarea curbei forță/extensie. Astfel, neluînd în considerație micșorarea fibrei în timpul tensionării nu s-a obținut curba reală efort/alungire. Totuși, curba efort/alungire nominală sau „inginerească” care se obține, reflectă numărul de unități, efort/rezistență în secțiunea transversală inițială a fibrei dînd o informație semnificativă. Efortul nominal poate fi ușor convertit într-un efort real, prin înmulțire, cu o valoare dată a alungirii ϵ cu factorul $[1 + \epsilon]$.

III.4.1. Densitatea liniară

Densitatea liniară cunoscută ca finețea fibrei, este o caracteristică principală care se determină în unități de masă pe unități de lungime. Dacă densitatea de volum (masa unității de volum) este cunoscută, atunci suprafața secțiunii transversale, poate fi calculată prin împărțirea densității liniare (fineței) la densitatea de volum.

Din terminologia textilă, pentru grosimea sau finețea fibrei industria de fibre chimice folosește trei unități de măsură și anume : denierul, grexul și texul. Un denier prescurtat „den” definit ca unitate de numerotare pentru finețe, este greutatea în grame a 9 000 metri de fibră. Deci 9 000 metri de fibră de 1 den cîntăresc un gram. Valoarea „grex” este definită ca greutatea în grame a 10 000 m fibră, iar valoarea „tex” este greutatea în grame a 1 000 m fibră. Denumirea de „tex” s-a adoptat în general ca unitate standard, pentru denumirea unității pentru finețea fibrelor textile [14].

Ca practică generală în terminologia textilă s-a început să se exprime proprietățile mecanice ale fibrelor în raport cu unitatea de finețe. De exemplu, în descrierea acțiunii sarcinii asupra fibrei într-o determinare la efort, se folosesc în general unități ca grame pe denier sau grame pe tex. Este important că termenul de rezistență e folosit în locul efortului. Unități adevărate de efort sînt forța pe unitate de suprafață a secțiunii transversale și termenul de „efort” va fi rezervat în acele circumstanțe care folosesc unități proprii. Densitatea liniară a fibrelor e determinată prin cîntărirea directă a unei lungimi cunoscute de fibră sau cu ajutorul unui vibroscop. Cîntărirea directă este o metodă posibilă în cazul filamentelor

continui, cînd poate fi obținută o lungime suficientă pentru cîntărirea precisă. Cîntărirea directă a fibrelor nu se practică din cauza nesiguranței implicate în măsurarea lungimii și în cîntărire. Metoda vibroscopică de determinare a densității liniare este convenabil aplicată la toate lungimile. Vibroscopul constă dintr-un sistem de forțe aplicate și oscilatorii de frecvență cunoscută unei fibre, în timp ce este supusă tensiunii și se poate detecta rezonanța mecanică sub forța oscilatoare aplicată. Din valorile frecvenței tensiunii și lungimii fibrei poate fi calculată densitatea liniară din formula clasică a corzii vibrante. Astfel, considerînd rigiditatea fibrei, forma secțiunii transversale și uniformitatea în jurul lungimii fibrei, s-au adus îmbunătățiri firului.

III.4.2. Comportarea efort-deformare

Curba efort-alungire pentru fibre textile neîncrețite este reprezentată schematic în fig. III.2.

Rezistența unei fibre ce măsoară capacitatea unei fibre de a rezista la o sarcină este exprimată în termenii tensiunii cerute pentru a produce ruperea într-o unitate de masă, pe unități de secțiune transversală. Rezi-

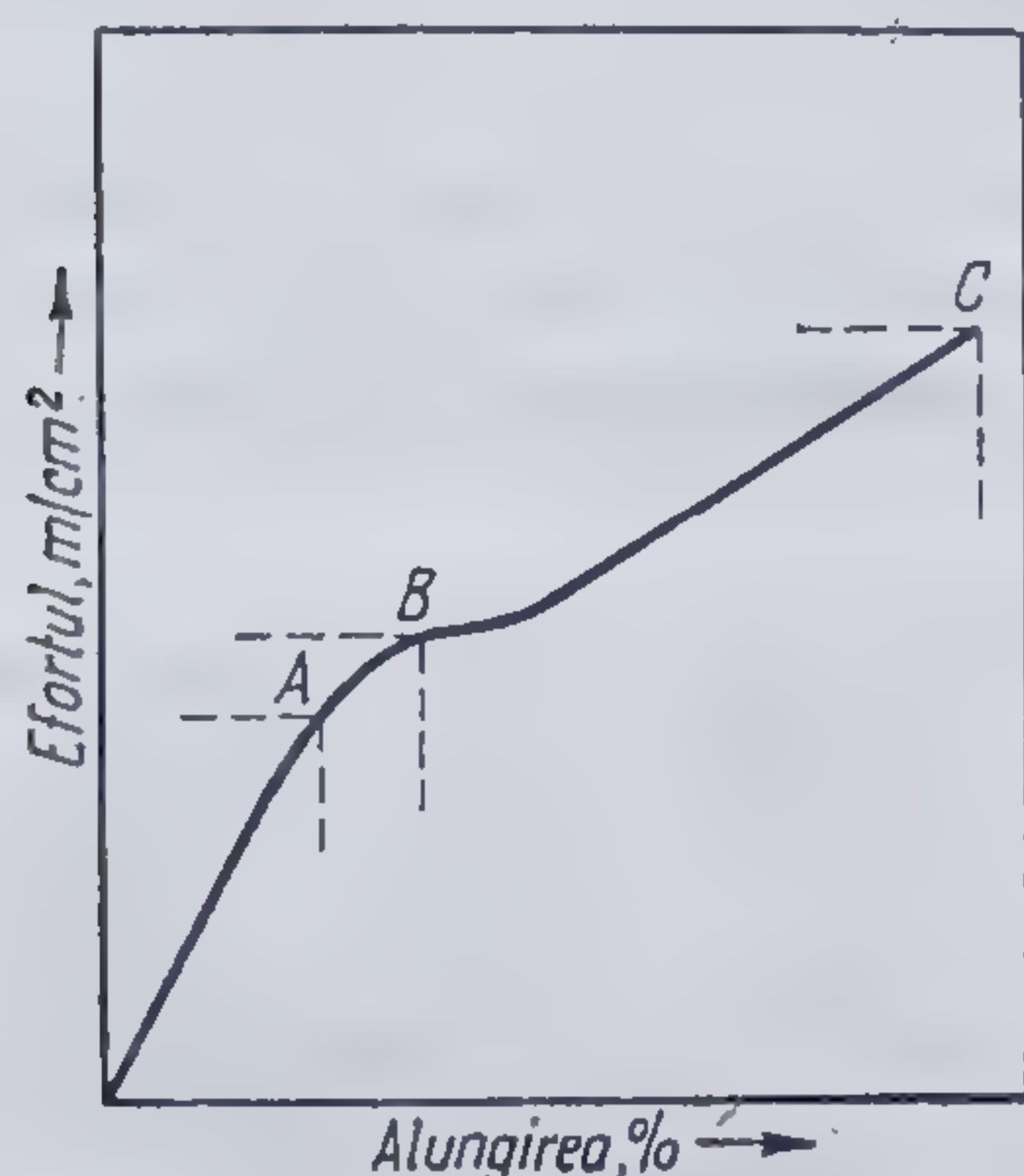


Fig. III.2. Curba ideală efort-alungire a unei fibre textile neîncrețite :

A — limită proporțională; B — punctul limită; C — punctul de rupere.

tența fibrei este exprimată ca tenacitate la rupere sau tenacitate finală, în unitățile de g/den, g/grex sau g/tex. Alungirea descrie deformarea unei fibre ce e produsă de un efort dat. Deformarea s-a definit drept creșterea în lungime a unei fibre, cînd a fost supusă la o tensiune care va provoca ruperea. Unitatea pentru alungire sau efort este lungimea pe unitate de lungime și se exprimă în procente.

III.4.3. Rigiditatea

Această caracteristică descrie rezistența unei fibre la deformare și este măsurată ca rigiditate elastică.

Rigiditatea elastică constituie panta regiunii inițiale a curbei efort-deformare, unde eforturile de deformare sînt direct proporțio-

nale și este echivalentă modulului elastic sau modulului Young de elasticitate și se exprimă în unități de efort pe unitatea de efort-alungire.

Tenacitatea fiind folosită în locul efortului, unitățile pentru rigiditate sînt grame pe unități de densitate liniară. Curba efort-alungire a unei fibre textile este în esență liniară, ceea ce face ca rigiditatea fibrei să poată fi exprimată prin rigiditatea medie, care este raportul efortului de rupere la deformarea la rupere.

Reziliența unei fibre desemnează capacitatea sa de a absorbi lucrul sau energia mecanică fără a suferi o deformare permanentă. Această proprietate este raportată la suprafața de sub porțiunea Hookeană a curbei efort-deformare și poate fi considerată ca energie a deformării elastice. Riguros, reziliența trebuie definită ca raportul energiei de recuperare la energia de deformare sub o sarcină ciclică, experiment care trebuie condus la o valoare dată a sarcinii sau a alungirii. Frecvent, reziliența trebuie evaluată în termenii revenirii dimensionale de la o deformare dată, fiind o mărime fără dimensiuni și exprimată procentual.

III.4.4. Elasticitatea

Această caracteristică descrie capacitatea unei fibre de a reveni la dimensiunile inițiale prin blocarea efortului de deformare și este cantitativ reprezentată de tensiune sau tenacitate la punctul limită. Factorul de calitate finală a fibrei este durabilitatea, care reprezintă capacitatea sa de a se folosi.

III.4.5. Durabilitatea

Durabilitatea este cantitativ reprezentată de efortul cerut la ruperea fibrei și trebuie evaluată din suprafața totală de sub curba efort-deformare. Unitatea folosită pentru această proprietate este masa pe unitatea liniară de densitate.

Indexul de durabilitate definit ca $1/2$ din produsul efort-deformare la rupere, este de asemenea exprimat în unități de masă pe unitate de densitate liniară și este frecvent folosit ca o aproximație a lucrului cerut la ruperea fibrei. Curbele efort-deformare ale unor fibre textile tipice sînt date în fig. III.3.

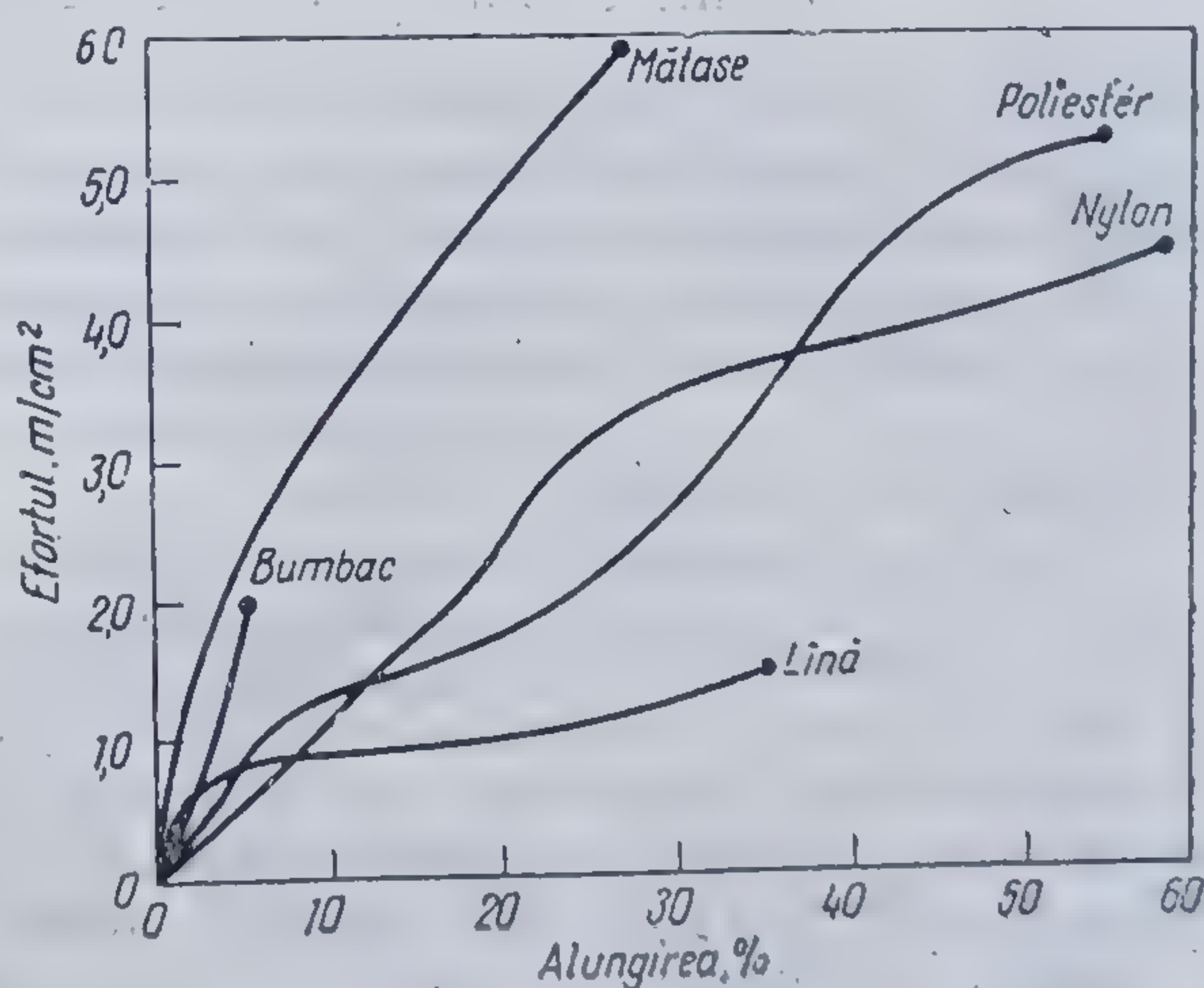


Fig. III.3. Curbele efort-alungire pentru unele fibre textile.

III.4.6. *Comportarea la deformare*

Cînd o fibră ideală este supusă la o deformare în domeniul Hooke a curbei efort-deformare, alungirea este reversibilă la îndepărtarea sarcinii. În această zonă a curbei efort-deformare, fibra ideală se comportă ca un corp elastic. Cînd o fibră este supusă unei sarcini care o plasează sub un efort mai mare decît valoarea sa limită, fibra nu va reveni complet la valoarea sa inițială a lungimii, la îndepărtarea sarcinii deformatoare, ea va dobîndi o deformare permanentă. Nu toate deformările inițiale se vor menține ca deformări permanente, unele din ele vor fi reversibile. Unii cercetători [15] împart procesul de revenire de la deformării în două componente majore. Una are loc imediat după îndepărtarea sarcinii deformatoare și este denumită alungire elastică, cealaltă alungire supraelastică care poate fi ulterior subdivizată într-o componentă reversibilă dependentă de timp și o componentă nereversibilă. Cea din urmă, este astfel cunoscută ca deformare permanentă. Deformația permanentă ireversibilă este o manifestare a plasticității sau efort intern-curgere plastică indusă.

IV. Structura fibrelor chimice

IV.1. Aspecte generale

Structura intimă a fibrelor chimice determină o serie de factori privind posibilitățile lor de întrebuințare. De exemplu, caracteristicile fizice (lungimea, finețea, gradul de netezime al suprafeței, undulațiile, răsuciturile), influențează alegerea tipului de mașini și tehnologii folosite pentru transformarea fibrelor în fire, apoi a acestora în țesături sau în tricoturi, în timp ce structura moleculară determină moliciunea sau rigiditatea, rezistența și elasticitatea fibrei. Compoziția chimică a fibrei influențează în mare măsură comportarea ei la vopsire și finisare, precum și rezistența la lumină sau la condițiile diferite de climă.

Admițînd că toate fibrele sînt constituite din lanțuri lungi de molecule, este evident că proprietățile fibrelor depind de lungimea, orientarea și densitatea acestora [12, 15]. Fibrele chimice se deosebesc foarte mult între ele în ceea ce privește orientarea moleculelor lor. Una dintre proprietățile importante ale fibrelor chimice este afinitatea față de coloranți, de rășini precondensate, de diferiți agenți de finisare etc., adică ușurința cu care aceste substanțe chimice pătrund în fibră în mediu apos, în soluție sau dispersie de solvenți organici.

Există o mare deosebire în ceea ce privește modul de aplicare al substanțelor chimice. Ele pot pătrunde în interiorul fibrei sau se pot fixa pe

suprafața exterioară. De exemplu, în tratarea pentru neșifonabilitate, rășinile precondensate nu pătrund în fibră, ci formează o peliculă pe suprafața acesteia. Când mai târziu, rășina este condensată pentru a deveni insolubilă, cantitatea care a pătruns în fibră, conferă acesteia o oarecare rezistență la șifonare, fibra păstrându-și moliciunea, în timp ce cantitatea de rășină care a îmbrăcat fibra cu o manta protectoare, devine și ea insolubilă dar rămânând în exteriorul fibrei, o face rigidă și casantă. În mod similar, dacă un material din lână este tratat cu o soluție de hipoclorit, clorul activ pătrunzând înăuntrul fibrelor le poate degrada în mod considerabil. Dacă în condiții speciale de lucru clorul activ este absorbit numai de cuticula fibrei, fără a pătrunde în interiorul ei, fibrele sînt degradate mult mai puțin, efectul menținându-se mai mult timp decît în primul caz. În ambele cazuri scade capacitatea de împîslire și se mărește unghiul de revenire după șifonare.

Din punct de vedere al ușurinței cu care diferitele substanțe chimice pătrund în corpul fibrei, acestea se împart în două clase mari : fibre hidrofile și fibre hidrofobe. Din prima clasă fac parte fibrele naturale și cele de celuloză regenerată, iar din cea de a doua, majoritatea fibrelor sintetice. În tratamentele de finisare, substanțele chimice sînt dizolvate sau dispersate într-un lichid care, a fost întotdeauna apa. În prezent se acordă o atenție crescîndă folosirii solventilor organici ca medii de aplicare a produselor chimice, care oferă în plus avantajul că umflă fibra și măresc spațiile intermoleculare, înlesnind astfel pătrunderea substanțelor chimice în fibră. Fibrele hidrofile se deosebesc de cele hidrofobe prin aceea că structura lor moleculară slăbește în apă și nu se modifică în solventi organici, reacție complet inversă, comparativ cu fibrele hidrofobe. Această slăbire a structurii moleculare se manifestă prin umflarea fibrei.

Structura moleculară este una din caracteristicile importante ale fibrelor și modificarea ei, în sensul de a o face mai compactă sau mai slabă, facilitează anumite operații sau permite obținerea unor efecte deosebite. Astfel, prin mercerizare fibrele celulozice și în special cele de bumbac, se umflă, devenind mai scurte, mai groase și în același timp mult mai hidrofile. Mercerizarea combinată cu operația de întindere conferă fibrelor de bumbac un luciu puternic.

Un rezultat interesant al efectelor ce se pot obține prin modificarea structurală a fibrelor îl oferă fibra de viscoză. Dacă fibrelor proaspăt extruse li se aplică o întindere, structura lor se consolidează, moleculele de celuloză fiind orientate paralel în direcția lungimii fibrelor, această modificare făcîndu-le mai rezistente la tracțiune. Un grad înalt de elasticitate li se poate conferi fibrelor de viscoză, aplicîndu-li-se efectul de întindere în două faze, la temperaturi diferite. Prin alegerea condițiilor optime la ieșirea xantogenatului de celuloză din duze, se poate controla nu numai distribuirea moleculelor de celuloză regenerată în interiorul fibrei, ci și așezarea lor, de exemplu dacă este compactă în zona cuticulară sau uniformă în secțiunea transversală a ei. Acest tip de viscoză, avînd structura molecu-

lară mai compactă, se vopsește în nuanțe ceva mai deschise decât celuloza obișnuită, deoarece fibra a devenit mai puțin hidrofilă, ceea ce constituie un dezavantaj. Fibra este însă preferată pentru rezistența la tracțiune superioară. Gradul de absorbție a colorantului poate fi îmbunătățit prin selectarea unor coloranți cu greutate moleculară mică. Particulele de colorant pătrund greu în interiorul fibrelor cu structură compactă, de obicei ele formînd un strat concentrat pe suprafața fibrei care în faza următoare, mai curînd sau mai tîrziu, în funcție de condițiile de temperatură, pătrunde în interiorul fibrei. Produsele auxiliare, cu acțiune de suprafață, adăugate în baia de vopsire, grăbesc pătrunderea particulelor de coloranți în interiorul fibrei. Dacă în timpul vopsirii fibra este tensionată, această întindere poate provoca temporar o orientare moleculară mai compactă, care să facă mai dificilă absorbția colorantului. Acest fenomen a fost observat în mod deosebit la vopsirea fibrelor de celuloză cu coloranți direcți. Gradul de reținere depinde de coloranții folosiți și de pH-ul băii de vopsire, fiind mai evident cînd baia este ușor acidă.

Cu totul altfel se comportă fibra de lînă. Dacă în timpul vopsirii cu coloranți acizi, ea este tensionată, fibra de lînă se vopsește în nuanțe mai închise. Întinderea are ca efect ruperea continuității stratului epitelial, deschiderea solzilor și pătrunderea colorantului în interiorul fibrei. Influența întinderii fibrelor asupra absorbției coloranților este remarcabilă mai ales la fibrele sintetice, de exemplu la fibrele poliamidice și la cele acrilice, care sînt mai receptive (îndeosebi la temperaturi înalte), ea este mai puțin remarcată la fibrele celulozice. Acest fenomen a constituit o piedică în încercările producătorilor de fibre chimice de a produce fibre a căror afinitate tinctorială să nu se deosebească de la o partidă la alta, pentru ca acestea să poată fi vopsite în aceeași nuanță.

Se știe că în momentul producerii lor, fibrele chimice sînt mai slabe, avînd o rezistență la tracțiune de circa 1 g/den. Pentru a le aduce la o rezistență normală de 3—5 g/den, ele trebuie întinse de 4 pînă la 10 ori lungimea lor inițială, astfel ca în condiții normale de purtare să-și mențină permanent această lungime. Este imposibil de a se evita diminuarea afinității tinctoriale a fibrelor în timpul procesului de etirare. Fiind foarte dificil de a se menține exact aceleași condiții de întindere de la un lot la altul, se constată că loturile succesive se deosebesc între ele din punct de vedere al comportării la vopsire. În asemenea caz, produsele vopsite prezintă striațiuni, cauzate de ușoarele diferențe de nuanță, acest defect putînd fi atenuat în parte prin amestecarea fibrelor ca atare sau prin amestecarea firelor în timpul prelucrării. Fibrele care au fost tensionate, în mod deosebit cele sintetice, au tendința latentă de a se contracta, căutînd să revină la starea inițială, fapt care, uneori, este considerat ca un dezavantaj, iar de alte ori, din contră devenind un avantaj. Tendința fibrelor de a se contracta poate fi folosită pentru a conferi voluminozitate și moliciune unor fire și materiale care altfel ar avea un aspect și un tușeu asemănător hîrtiei.

Gradul de contracție poate fi controlat pentru a nu depăși anumite limite, țesăturilor sau tricoturilor li se poate fixa o dimensiune dorită prin tratare la temperatură înaltă, în stare umedă sau uscată. Condițiile de temperatură în timpul fixării sînt astfel alese, încît fibrele să nu se mai contracte și să-și mențină dimensiunile.

IV.2. Fibrele voluminoase și supraelastice

Fibrele sintetice, fiind termoplastice, se folosesc pentru producerea firelor voluminoase și a celor supraelastice. Un fir format de exemplu, din fibre acrilice cu diferite grade de tensionare, prin cufundarea în apă la temperatura de fierbere, se va contracta, și anume, unele fibre se vor contracta mai mult decît altele și firul va deveni mai voluminos. Acest procedeu a fost pus în aplicare în diferite feluri, în majoritatea cazurilor, contracția obținîndu-se prin supunerea fibrelor la temperaturi înalte (cu circa 20 °C sub temperatura de înmuiere).

Prin contractarea fibrelor supraelastice, repartiția moleculară slăbește concomitent, crescînd însă puterea lor de absorbție a coloranților. De aceea se recomandă ca termofixarea materialelor din fibre supraelastice să fie cît mai omogenă, pentru a asigura vopsirea uniformă a acestora.

IV.3. Structura și vopsirea fibrelor

Atunci cînd vopsirea se efectuează la temperaturi de peste 100 °C, în aparate închise, structura fibrei permite pătrunderea colorantului, obținîndu-se nuanțe închise și precise, care nu se puteau realiza în condiții obișnuite de vopsire.

Procedeele de vopsire la temperaturi mai ridicate în mediu umed, uscat sau în apă (vapori) și-au cucerit repede o poziție importantă în procesul de vopsire a fibrelor sintetice, deoarece permit vopsirea în nuanțe închise și folosirea unor coloranți care în alte condiții, nu ar da rezultate corespunzătoare. Prin încălzirea (umedă sau uscată) a materialului fibros la temperaturile de vopsire, distribuția moleculară din interiorul fibrelor se modifică în mod suficient, permițînd o absorbție corespunzătoare a coloranților. Anumite produse ajutătoare pot să reducă mărimea particulelor de coloranți, conferind în același timp moleculelor mai multă libertate în mișcare promovînd procesul de vopsire. La fibrele poliacrilonitrilice, care au o structură foarte compactă și care opun o mare rezistență la pătrunderea coloranților, anumiți comonomeri introduși la polimerizare conferă afinitatea tinctorială necesară. Astfel fibrele polinitrilacrilice obținute din amestecuri de monomeri conținînd cel puțin 80—85% acrilonitril, conțin comonomeri care vor conferi caracter bazic sau acid fibrei, în funcție de scopul urmărit (afinități pentru coloranți acizi, respectiv bazici). Unii co-

monomeri au rolul de a slăbi, într-o oarecare măsură, distribuția moleculară a fibrelor. Proprietățile tinctoriale ale fibrelor acrilice depind pe de o parte de atracția chimică pe care o exercită fibrele asupra coloranților respectivi, iar pe de altă parte de ușurința cu care coloranții pătrund în interiorul fibrelor. Pentru a conferi poliacrilonitrilului afinitatea mărită pentru coloranții bazici se folosesc acizii sulfonici aromați. Pentru a slăbi distribuția moleculară a fibrelor, în vederea facilitării pătrunderii colorantului, se folosesc acetat de vinil, acrilat de metil, metil metacrilat și bromură de vinil.

Un poliacrilonitril modificat care să fie transformat în fibre acrilice cu afinitate tinctorială bazică și care să permită vopsirea în nuanțe închise, poate fi obținut prin copolimerizarea unui amestec de monomeri care să cuprindă acrilonitril, 5-metil-2 metil-oxibenzen sulfonat și acetat de vinil într-o astfel de proporție încât fibrele acrilice rezultate să conțină minimum 80% acrilonitril, 0,1—10% (în mod uzual 0,3—0,6%) acid sulfonic,

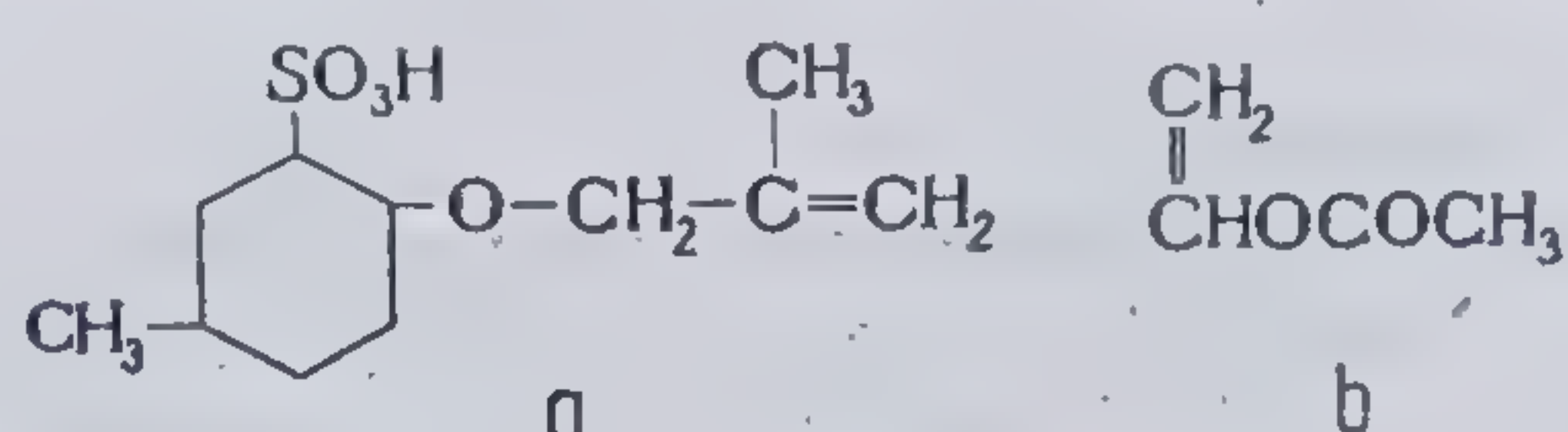


Fig. IV.1. :

a — acidul 5 metil-2 metiloxibenzen; *b* — acetatul de vinil.

5-metil-2-metil oxibenzen și până la 19,5% acetat de vinil. Formula acidului 5-metil-2-metil oxibenzensulfonic este dată în fig. IV.1, *a*.

Acest acid sulfonic este superior celorlalți acizi sulfonici folosiți anterior. El are o atracție mai mare pentru coloranții bazici și permite obține-

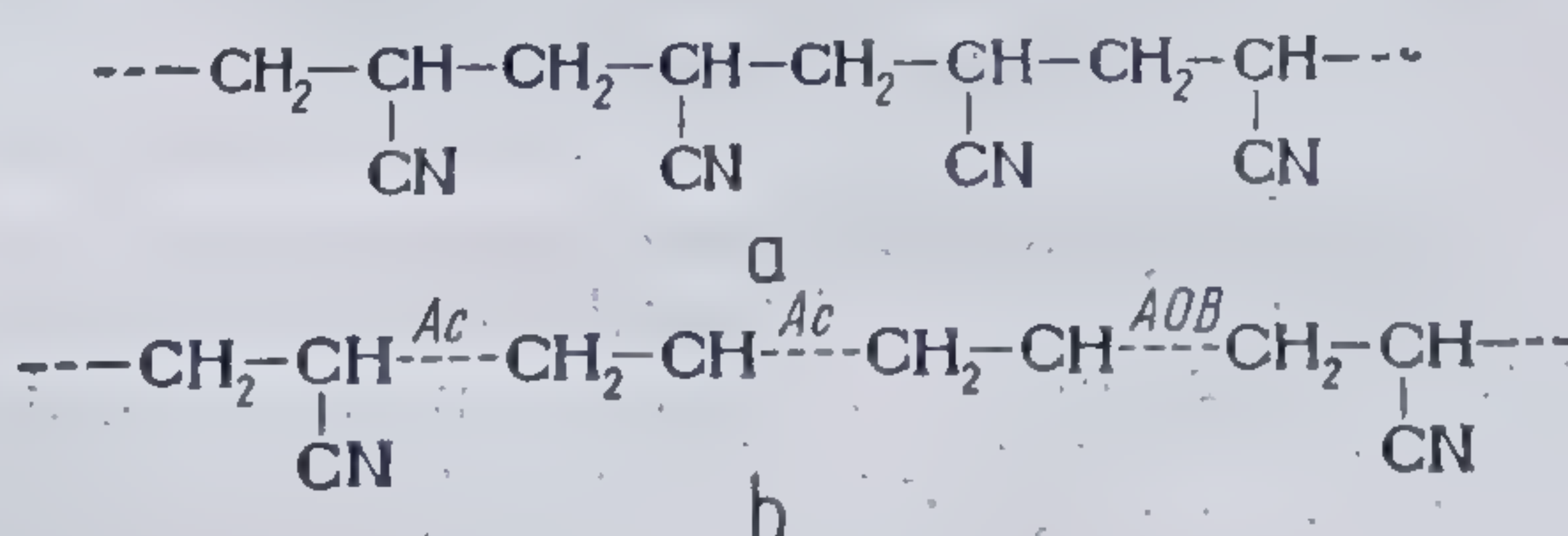


Fig. IV.2. :

a — lanțul molecular al poliacrilonitrilului (cu distribuție strânsă); *b* — lanțul molecular al PAN conținând grupuri Ac — acetat de vinil și AOB — acid 5 metil-2 metiloxibenzen (fig. IV.1) care măresc volumul ce împiedică distribuția compactă a moleculelor.

rea unor nuanțe mai închise. Acidul sulfonic aromat contribuie la lungirea lanțului fibrei acrilice (fig. IV.2).

Există și o altă posibilitate de a se modifica distribuția moleculară în interiorul fibrelor, aplicabilă în mod special fibrelor sintetice. Aceasta se bazează pe introducerea în lanțul molecular a unor grupuri de radicali se-

lectați, care modifică simetria moleculelor în așa fel încît acestea să nu mai fie așezate compact una lângă alta, ca în lanțurile nemodificate. Aceste grupări radical conferă fibrelor rezultate proprietăți speciale (afinitate tincorială, capacitate mărită de umectare). Prezența unor asemenea tipuri de radicali (max 20%) în moleculele de naylon 66 și de naylon 6 măresc afinitatea fibrelor pentru coloranții azoizi.

IV.4. Structura fibrelor și secțiunea transversală

Structura fină a unei fibre chimice este în strînsă legătură cu forma fibrei și cu conturul secțiunii transversale. La fibrele chimice, spre deosebire de cele naturale ca bumbacul, lîna, inul, există posibilitatea să se controleze și să se modifice într-o oarecare măsură forma fibrelor.

Inițial, fibrele de mătase artificială aveau secțiunea transversală rotundă, ceea ce le conferea un luciu puternic, care apreciat la început, a fost înlocuit în următorii ani cu un luciu mai moderat, chiar complet mat. S-a constatat apoi, că prin modificarea compoziției băii de coagulare, se pot realiza fibre de viscoză cu secțiunea transversală reticulată, care pot fi vopsite cu mai multă ușurință în nuanțe închise. Secțiunea circulară a fibrelor implică întotdeauna un tușeu mai aspru, ceea ce uneori reprezintă un inconvenient. În anii din urmă s-au efectuat ample cercetări privind conturul fibrelor în secțiunea transversală în scopul de a da fibrelor artificiale și sintetice o varietate cît mai mare de forme în secțiune transversală. S-a constatat că prin asemenea modificări se conferă fibrelor caracteristici specifice foarte apreciate. Aceste forme speciale nu pot fi obținute prin simpla modificare a soluției din baia de coagulare. Se impune în primul rînd ca orificiile duzelor, prin care este filat polimerul, să aibă un contur special. Este mai ușor să se producă fibre cu profil special, din polimeri care se filează din topitură, totuși, este posibil să se dea forme speciale și fibrelor acrilice sau altor tipuri de fibre filate din soluții viscoase (prin metoda de filare uscată). Cîteva contururi de orificii și de fibre în secțiunea transversală sînt reprezentate în fig. IV.3.

În industrie sînt frecvente fibrele cu secțiunea transversală trilobală sau palmată. Cele cu secțiunea transversală trilobală corespund unor parametri bine definiți, avînd în plus un aspect lucios, care contribuie la lărgirea domeniilor lor de utilizare în industria tricotajelor și a covoarelor. Alte contururi ale secțiunii transversale a fibrelor pot

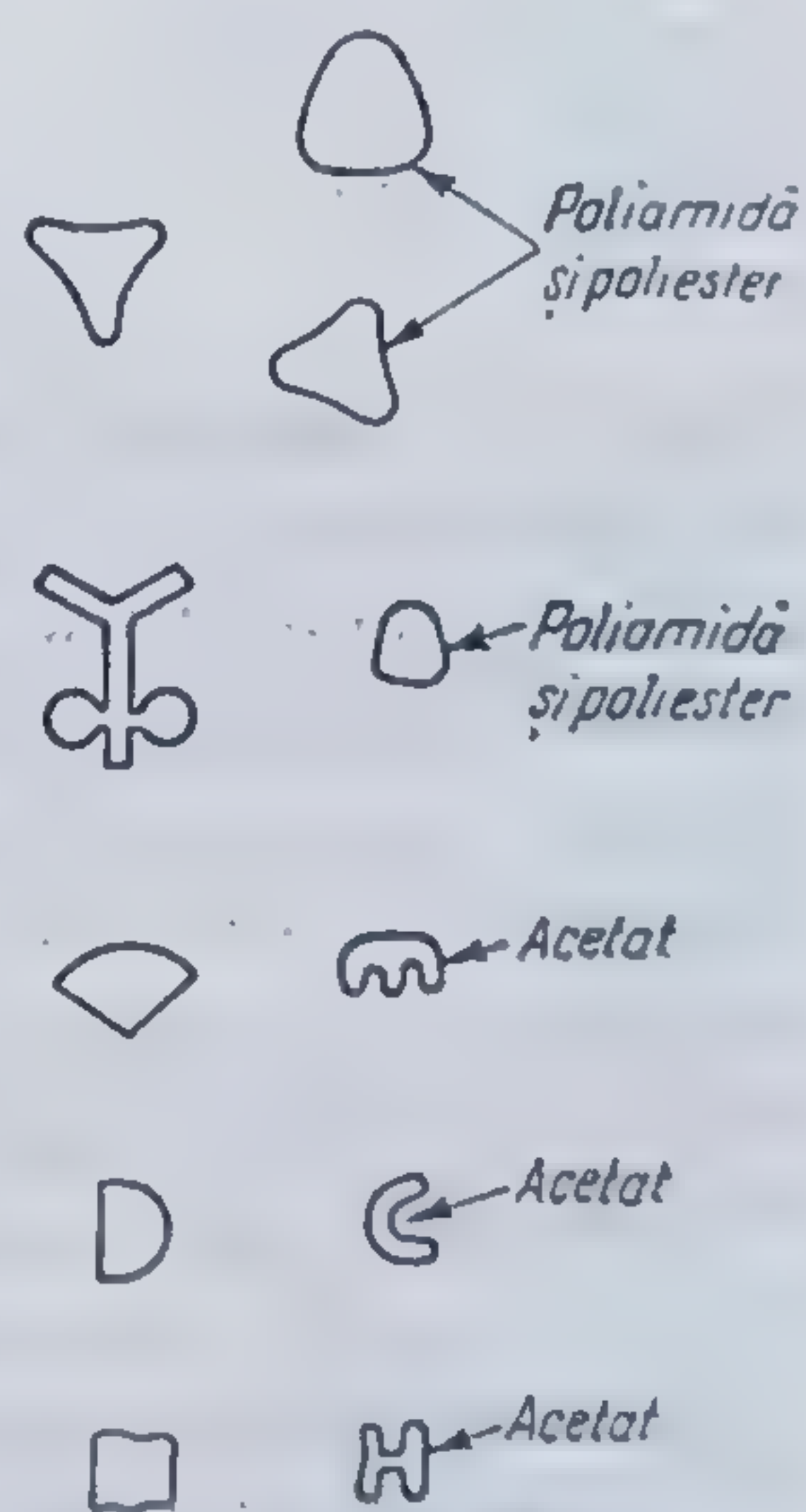


Fig. IV.3. Cîteva profiluri ale fibrelor chimice (dreapta) și secțiunea orificiilor respective (stînga).

conferi acestora o rezistență mărită la pilling sau la murdărie. Există anumite profiluri care asigură fibrelor o mai mare adezivitate. Tricoturile din fibre cu secțiune transversală trilobală au un grad de acoperire superior și o mai mare opacitate. Cercetătorii susțin că fibrele care au secțiunea transversală patrată, având un număr de goluri dispuse mai mult sau mai puțin simetric, împrăstie lumina incidentă, ceea ce face ca murdăria care aderă pe fibră să fie mai puțin vizibilă. Această caracteristică face ca asemenea fibre să poată fi folosite cu succes în industria de covoare. Fibrele care conțin numeroase goluri discontinue sau pungi de aer, ascund în mod similar murdăria depusă pe suprafața lor.

Structura fibrelor bicomponente. În ultimul timp, un interes deosebit l-au suscitat fibrele bicomponente având o structură de tip miez-înveliș.

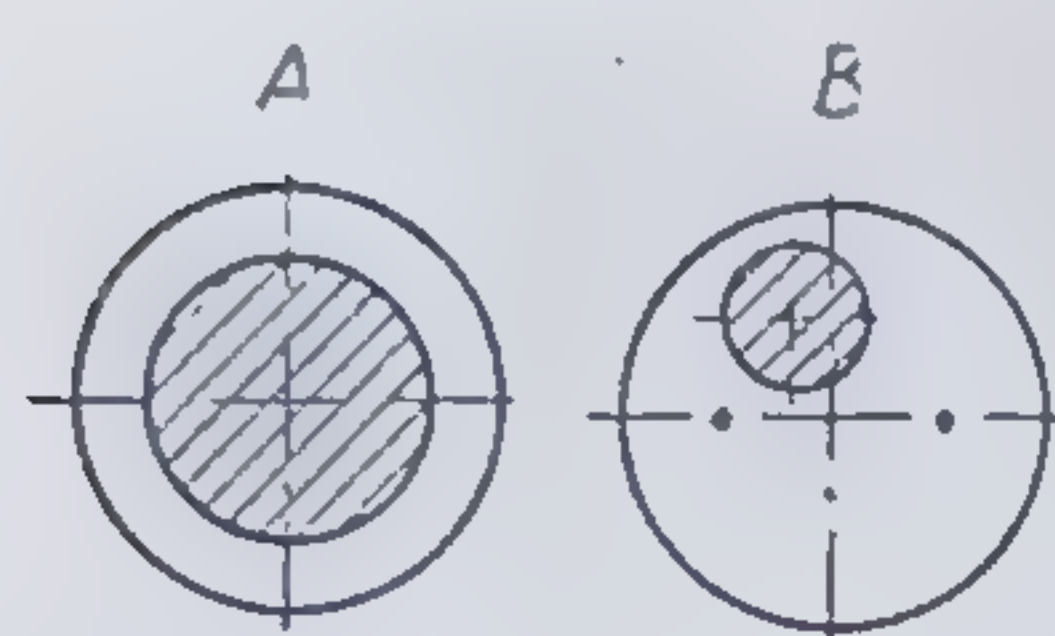


Fig. IV.4. Secțiune transversală în fibrele bicomponente de tip miez-înveliș cu miezul dispus simetric A și asimetric B.

Aceste fibre sînt produse prin extruderea simultană prin același orificiu a două tipuri de polimeri, în așa fel ca unul dintre ei să formeze fluxul central, care să fie imediat învelit sau inclus în cel de al doilea tip de polimer (fig. IV.4).

Aceste fibre bicomponente de tip miez-înveliș se deosebesc de celelalte tipuri la care cele două componente sînt dispuse alături. În ambele cazuri se impune ca cele două componente să adere puternic una de alta, fără a se separa apoi în timpul folosirii produselor. Tehnologia de obținere a fibrelor bicomponente este foarte variată ea fiind în

funcție de destinația finală a produselor. De obicei, se condiționează ca cele două componente să difere între ele din punct de vedere al contracției în cazul supunerii lor unor tratamente termice. În mediu de vapori sau de căldură uscată, datorită tendințelor diferite de contracție a celor două componente, fibrele se vor strînge și vor forma bucle elicoidale. Dacă asemenea fibre vor fi transformate în fire, ele vor avea un grad mare de elasticitate și de voluminozitate. Se folosesc doi polimeri distincți (poliamidă și poliester) sau combinații poliamidice și acrilice, sau două tipuri ale aceluiași polimer avînd proprietăți fizice diferite, în mod special în ceea ce privește comportarea la contracție. Conform unui nou brevet, asemenea fibre pot fi filate dintr-o topitură care să conțină un amestec de 9/1 policaprolactamă și polietilentereftalat. Din acest amestec, se elimină apoi polietilentereftalatul prin fierbere cu soluție de sodă caustică [15]. Toate aceste încercări de modificare a structurii interne și a formei fibrelor chimice au urmărit creșterea gradului lor de folosire ca materiale textile.

V. Încărcarea electrostatică a fibrelor chimice

Utilizarea fibrelor chimice în domeniul îmbrăcăminte și al amenajării locuințelor a ridicat o serie de probleme noi, dintre care cea mai interesantă, dar mai puțin studiată este electricitatea statică și relația acesteia cu condițiile de folosire ale produselor [16]. În timpul folosirii, produsele textile care se fabrică în prezent se încarcă cu electricitate statică pe de o parte, datorită conținutului de fibre sintetice, iar pe de altă parte datorită umidității relative a aerului care are valori foarte reduse în clădirile moderne prevăzute cu încălzire centrală. Pentru producerea covoarelor, de exemplu se utilizează în măsură din ce în ce mai mare fibrele chimice mai ales poliamidice. Datorită caracteristicilor lor fizice și structurii chimice, fibrele textile și în special cele chimice au tendința de a se încărca cu electricitate statică.

Din punct de vedere al psihologiei îmbrăcăminte, încărcarea electrostatică ar trebui privită sub două aspecte : dacă încărcarea electrostatică a materialelor textile are urmări dăunătoare în timpul folosirii practice și ce acțiune calmantă a durerilor reumatice au fibrele cu un grad înalt de încărcare electrostatică.

Din punct de vedere electric corpul omenesc este un bun conducător, el va prelua și acumula sarcini electrice numai atunci când este izolat.

V.1. Caracteristicile electrice ale fibrelor chimice

Proprietățile electrice ale fibrelor chimice nu sînt cunoscute în suficientă măsură, ceea ce nu a permis rezolvarea definitivă a unei serii de probleme cum ar fi :

- împiedicarea electrizării fibrelor în fazele de prelucrare textilă și utilizare practică ;

- crearea unor materiale cu proprietăți electrice bine determinate (materiale bune conducătoare sau dielectrice) ;

- elaborarea proceselor tehnologice electroionice (electrofilare și cardare, vopsire electrostatică, uscare cu curenți de înaltă frecvență) etc. ;

- elaborarea metodelor și aparatelor bazate pe corelația dintre proprietățile electrice și alte proprietăți ale materialelor textile.

Proprietățile electrice sînt determinate în mare parte de tipul și modul de prelucrare a materialului fibros, de produsele auxiliare și de condițiile climatice. Dintre proprietățile electrice, un interes deosebit pentru practică îl prezintă proprietățile electrostatice. Într-o serie de țări, au fost elaborate diferite metode de apreciere a acestor proprietăți obținîndu-se și valori comparative pentru diferite condiții de analiză. În tabelul V.1 sînt redată

o serie de valori ale rezistenței de suprafață măsurate cu un sistem de electrozi.

Rezistența de suprafață este un indicator pentru încărcarea electrostatică a materialelor din fibre chimice. S-a demonstrat că fenomenele de încărcare electrostatică nu apar atunci când rezistența de suprafață este mai mică decât $10^{10} \Omega$. În cazul unei umidități relativ reduse a aerului, toate materialele textile de circulație mare, spălate, se încarcă cu electricitate statică.

Rezistența de suprafață a diferitelor materiale textile, în Ω

TABELUL V.1

Materialul	Umiditatea relativă, în %			
	30		60	
	spălat	trat	spălat	trat
Bumbac	10^{12}	$10^{10} - 10^{11}$	$10^{10} - 10^{12}$	$10^8 - 10^{10}$
Lână	10^{12}	10^{11}	10^{11}	$10^9 - 10^{10}$
Poliester	10^{12}	10^{12}	10^{12}	$10^9 - 10^{11}$
Poliamidă	10^{12}	10^{12}	10^{12}	$10^9 - 10^{12}$
Poliacrilonitril	10^{12}	10^{12}	10^{12}	$10^9 - 10^{12}$

Prin tratarea cu produse adecvate există posibilitatea de a coborî considerabil această încărcare în cazul bumbacului, celelalte materiale textile (inclusiv lână) continuând să se încarce cu electricitate statică. În cazul unei umidități relative a aerului, mai ridicate, toate produsele din fibre chimice se încarcă mai puțin cu electricitate statică.

În ultimii ani au fost realizate aparate și s-au elaborat metode pentru aprecierea proprietăților electrostatice ale fibrelor chimice și ale firelor și țesăturilor din aceste fibre. Indicatorul principal care caracterizează proprietățile electrostatice ale materialului fibros este rezistența electrică specifică (de volum sau suprafață). Un aparat elaborat în U.R.S.S., constând în principal din trei electrozi, permite să se determine rezistența electrică în limite largi de la $10^8 - 10^{17} \Omega$. Traductorul realizează un contact perfect între electrozii de formă rotundă și material, servind în același timp la măsurarea directă a distanței dintre electrozi. Valoarea se poate citi pe un contor care are o scală de 5 mm cu gradații de 0,01 mm. Sistemul cu trei electrozi permite să se măsoare separat atât rezistența de suprafață cât și cea de volum și asigură în același timp crearea unui câmp electric omogen.

Rezistența electrică specifică de volum se calculează după formula :

$$\rho_v = \frac{4R_v m^2}{\pi D \gamma^2 h^3 f_0} \quad [\Omega \cdot \text{cm}] \quad (\text{V.1})$$

în care :

R_v este rezistența electrică dintre electrozii de măsurare, în Ω ;

D — diametrul electrodului de măsurare, în cm ;

h — distanța dintre electrozii de măsurare, după indicațiile micrometrului, în mm ;

- m — masa obiectului supus analizei, în g ;
 γ — densitatea materialului fibros, în g/cm³ ;
 f_0 — constantă = 0,2.

Rezistența electrică specifică de suprafață a fibrei ρ_s se determină după formula :

$$\rho_s = K R_s [\Omega] \quad (V.2)$$

unde :

K este o constantă funcție de dimensiunile electrozilor traductorului ;

R_s — rezistența de suprafață a fibrei, în Ω ;

Pentru aprecierea proprietăților electrostatice ale firului se folosesc în prezent doi indicatori principali : rezistența electrică și densitatea liniară a sarcinilor electrice.

Rezistența electrică specifică de suprafață a firului se determină după formula :

$$\rho'_s = 0,01 R'_s \sqrt{\frac{nT}{\gamma}} [\Omega \cdot \text{cm}] \quad (V.3)$$

în care :

R'_s este rezistența de suprafață a firului, în Ω ;

n — numărul de filamente din care este format firul ;

T — finețea firului, în tex ;

γ — densitatea firului, în g/cm³.

Rezistența electrică specifică de volum a firului se calculează după relația :

$$\rho'_v = R'_v \frac{s}{l} [\Omega \cdot \text{cm}] \quad (V.4)$$

unde :

R'_v este rezistența de volum a firului simplu cu lungimea l , în ohmi ;

s — suprafața secțiunii transversale a firului, în cm² ;

l — lungimea porțiunii de fir supuse analizei, în cm.

Pentru determinarea densității liniare a sarcinilor pe fir se poate folosi aparatul PEN-2 elaborat în U.R.S.S. care permite obținerea aprecierii integrale și diferențiale a acestei mărimi.

Sarcina electrică pe fir ia naștere prin frecare de role. Traductorul diferențial care funcționează pe principiul unui generator electrostatic, permite măsurarea continuă a distribuției densității sarcinilor pe lungimea firului. Traductorul integrator este executat sub forma unei capacități Faraday conectată la un voltmetru electrostatic.

Rolele pot fi executate din diverse materiale și se montează la înălțimi diferite. Se poate schimba viteza liniară a firului (100—1 000 m/min), tensiunea acestuia și mărirea alunecării rolelor.

Proprietățile electrostatice ale țesăturilor se caracterizează de asemenea, prin doi indicatori principali : rezistența electrică și densitatea de suprafață a sarcinilor electrice.

Pentru aprecierea proprietăților de utilizare practică a țesăturii finite din punct de vedere al încărcării cu electricitate statică se poate aplica metoda electroadeziunii, care constă în determinarea duratei desprinderii unei țesături încărcate cu electricitate statică de o placă metalică legată la pământ, ce reproduce conductibilitatea corpului omenesc.

O altă metodă constă în măsurarea tensiunilor în vederea determinării conductibilității țesăturilor ce conțin fibre din oțel inoxidabil (Nirosta). Se procedează în modul următor : determinările se fac la 20% umiditate relativă a aerului și 21 °C. Persoana respectivă scoate obiectul de îmbrăcăminte evitând mișcări inutile, îl pune pe podea și atinge un contact conectat la un electrometru. S-a constatat că încărcarea cu electricitate statică a unui covor depinde în mare măsură de natura pardoselii și de încălțăminte și îmbrăcăminte persoanelor care pășesc pe el. De aceea este necesar să se poată măsura încărcarea electrostatică a covoarelor în timpul folosirii. Metoda de măsurare trebuie să îndeplinească următoarele condiții : să fie independentă de influențe subiective și să dispună de un aparat mobil și ușor transportabil.

Este cunoscută o metodă de determinare a încărcării electrostatice a covorului în care persoana care efectuează analiza pășește peste covorul respectiv, având în mână un conductor conectat la un voltmetru. În cameră se menține o umiditate relativă a aerului de 20% și o temperatură de 21 °C. Pentru analiză se folosesc tălpi din piele naturală, piele artificială și vinilin. Materialul din care este confecționată talpa pantofilor joacă un rol deosebit de important.

O altă metodă pentru determinarea capacității covorului de a se încălca cu electricitate statică este aceea în care se calcă pe covor, iar apoi se atinge un obiect metalic legat la pământ ; în acest fel având loc o scurgere a sarcinilor electrice care poate fi resimțită ca un șoc, diferit în funcție de sensibilitatea persoanei respective, de încălțăminte pe care o poartă, de numărul de pași parcurși etc.

În figurile V.1 și V.2 sînt redată curbele de descărcare obținute în coordonate logaritmice simple și în coordonate bilogaritmice pentru un covor tufted. Pe ordonată este reprezentată intensitatea cîmpului electric, iar pe abscisă, timpul [17].

După cum reiese din fig. V.1, curba reprezentată în coordonate logaritmice simple este destul de accentuată, neliniaritatea demonstrînd că modelul simplificat ales nu reflectă condițiile reale. Covorul are rolul unui izolator a cărui conductibilitate depinde de tensiunea aplicată. Capacitatea formată între suprafața covorului și intensimetru depinde, de asemenea, de tensiune.

Trebuie menționat că măsurarea intensității cîmpului nu poate începe imediat după operația de frecare ci după circa 6—8 s, cît durează schim-

barea capului de frecare cu capul de măsurare. S-ar putea stabili $t_G = 10$ s. Terminarea măsurării se stabilește în momentul când intensitatea cîmpului este inferioară cîmpului limită $E_G = 1,0 \text{ KV m}^{-1}$. Uneori durata măsurării ajunge pînă la o oră.

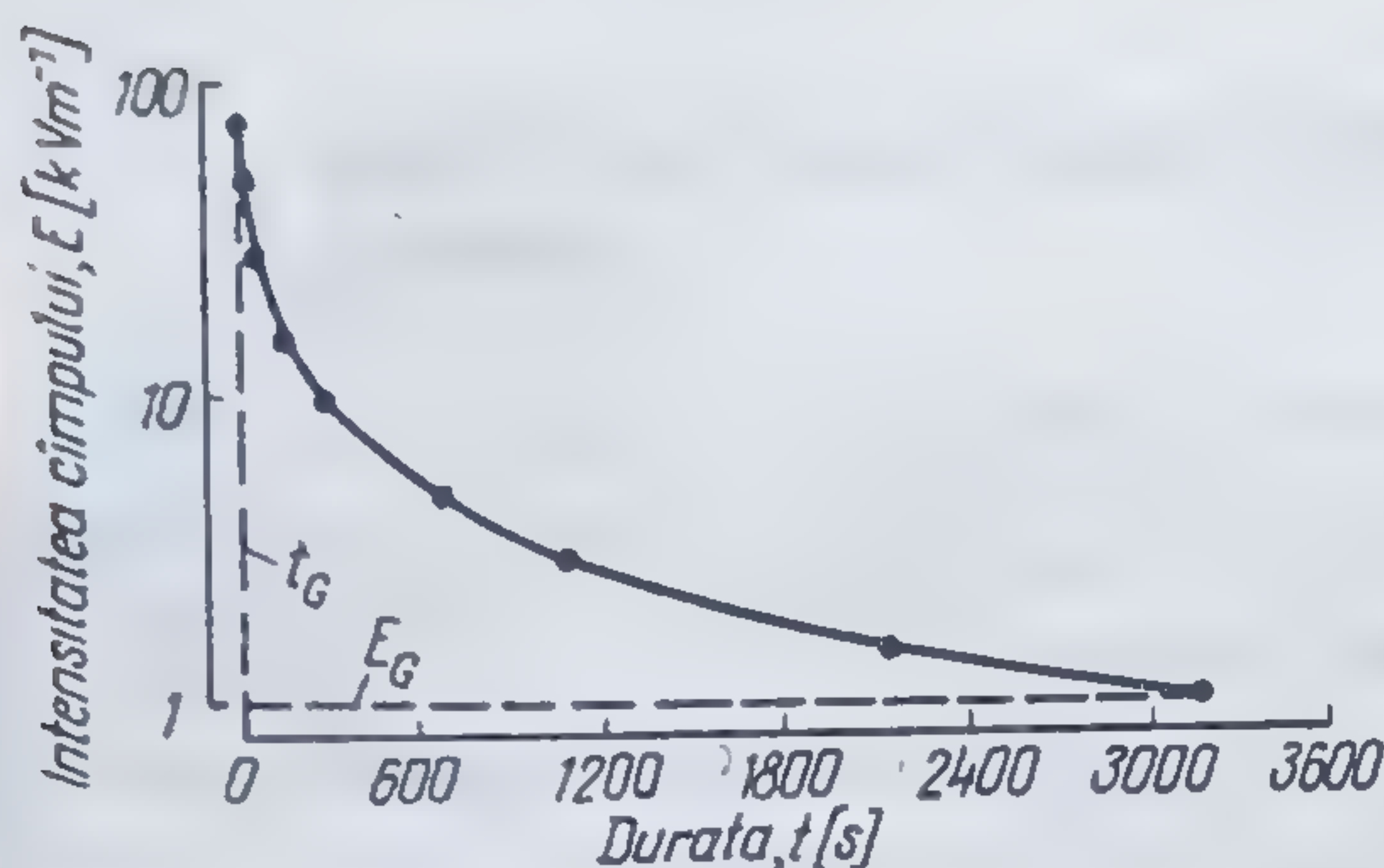


Fig. V.1. Curba de descărcare a unui covor tufted în sistem logaritm simplu: E — intensitatea cîmpului; t — durata descărcării; E_G — cîmpul limită; t_G — timpul limită.

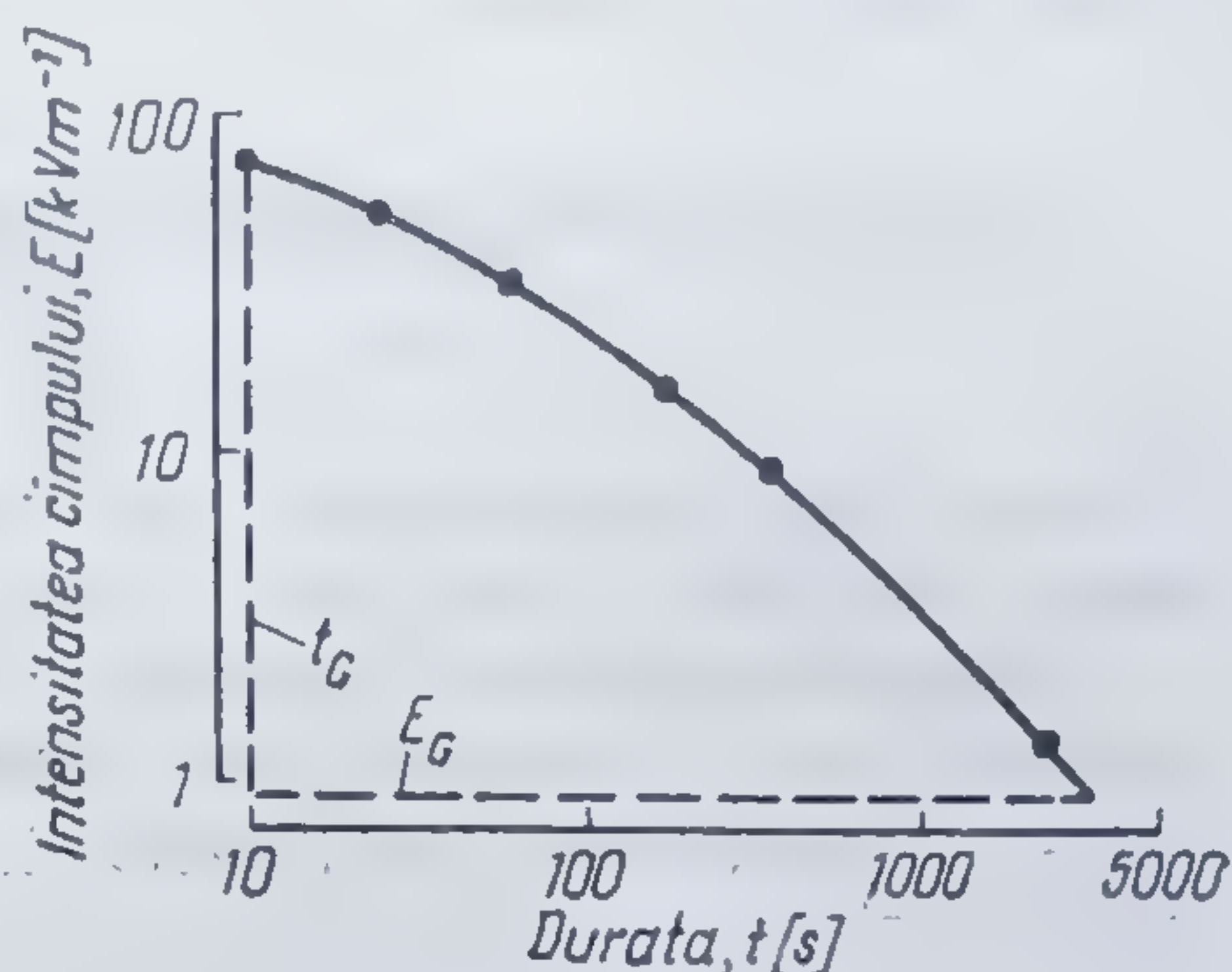


Fig. V.2. Curba de descărcare a unui covor tufted în sistem bilogaritm (aceiași indici ca în fig. V.1.).

Aria de sub curba de descărcare din fig. V.2 este limitată de coordonatele $t_G = 10$ s și $E_G = 1,0 \text{ KV m}^{-1}$ și poartă numele de aria de măsurare, putînd fi o măsură a capacității de încărcare cu electricitate statică a covorului.

Pentru a determina corelația dintre indicii de încărcare și senzația subiectivă de șoc, s-au efectuat măsurători într-o serie de birouri unde se foloseau mochetă tufted grele din naylon. În aceste birouri lucrau 50 de persoane dintre care 26 erau femei. S-a constatat că 60% din personal reclama descărcările electrice frecvente, 30% observau aceste descărcări numai întîmplător, iar 10% nu le observau deloc. Condițiile climatice în aceste birouri erau următoarele: 43—46% umiditate relativă a aerului, temperatura 22—23 °C.

În urma măsurătorilor s-au obținut indici de încărcare de 0,48—0,51 în locurile mai frecventate și 0,46—0,48 în locurile mai puțin frecventate. După pulverizarea pe mochetă a unui produs antistatic, timp de circa 3 luni nu au mai avut loc descărcări electrice, după care 26% din personal a resimțit din nou descărcările. S-a ajuns la concluzia că, la un indice de încărcare de 0,46 un număr mare de persoane resimte neplăcut descărcările electrostatice, se întîlnesc rar persoane sensibile la un indice de încărcare de 0,35—0,45, iar sub 0,35 acest fenomen nu mai deranjează. Încercările efectuate și pe alte tipuri de covoare au demonstrat că valoarea limită admisibilă a indicelui de încărcare este 0,4, totodată s-a demonstrat că indicii de încărcare determină corelația dintre capacitatea de încărcare a covoarelor și senzația subiectivă de șoc. Pornind de la această constatare

s-au putut stabili o serie de elemente care influențează încărcarea cu electricitate statică a covoarelor [18].

Prin adăugarea într-un amestec cu fibre poliamidice a fibrelor de oțel (0,2—1,0%) se poate obține de asemenea o reducere sensibilă a capacității de încărcare a covorului.

V.2. Evitarea încărcării cu electricitate statică a fibrelor chimice

Problema îndepărtării electricității statice ale fibrelor chimice și ale produselor textile nu a fost rezolvată pînă în prezent în mod satisfăcător.

Pentru eliminarea sau reducerea încărcării electrostatice a covoarelor, s-au încercat de exemplu, mai multe metode :

- aplicarea pe dosul covorului a unei substanțe care conține un electrolit special ;

- folosirea în amestec a fibrelor cu conductibilitate electrică bună (fibre de oțel sau fibre textile metalizate) ;

- folosirea produselor de antistatizare ;

- tratarea covoarelor cu un produs de antistatizare prin pulverizare ;

- mărirea umidității relative a aerului înconjurător.

Tratarea articolelor textile se bazează în principal pe produsele chimice care favorizează absorbirea umidității din atmosferă. Aceste tratamente nu au soluționat însă problema pe de o parte din cauza stabilității lor reduse, iar pe de altă parte deoarece în cazul unei umidități relative a aerului foarte scăzute ele nu mai sînt eficace.

Cercetările numeroase efectuate în vederea găsirii modalităților de evitare a încărcării electrostatice s-au axat pe mai multe direcții, începînd cu modificarea suprafeței fibrelor chimice în scopul reducerii rezistenței electrice, pînă la folosirea în amestec a unui component cu hidroscopicitate mare.

În ceea ce privește agenții antistatici controlul eficacității lor se bazează pe determinarea vitezei de formare a sarcinilor electrice pe o fișie tratată cu produsul care se analizează. Încărcarea cu electricitate se produce cu ajutorul unei perechi de cilindri de oțel cu suprafața cromată care trage fișia de material de pe un cilindru și-l introduce într-o cușcă Faraday, unde este măsurată viteza cu care densitatea sarcinilor (măsurată pe fișie la o viteză de desfășurare de 300 cm/s) se reduce la o zecime din valoarea sa inițială. Valoarea obținută este un indicator al efectului antistatic. Elaborarea unei metode corespunzătoare de control al agenților de antistatizare este absolut necesară pentru utilizarea produselor textile. Metoda se bazează pe măsurarea rezistenței electrice în diferite faze de prelucrare a materialelor fibroase. Rezistența electrică constituie o măsură directă a prezenței și efectului unei sarcini electrice, produse pe un dielectric prin

frecare sau prin întreruperea contactului. Metoda a permis să se aprecieze comportarea electrostatică a fibrelor în prelucrare, de exemplu în filatură. S-a demonstrat că agenții antistatici formează pe suprafața fibrei o peliculă continuă bună conducătoare de electricitate care favorizează descărcarea și a cărui efect poate fi evaluat cantitativ prin măsurarea rezistenței electrice.

Fibrele antistatice pot fi folosite în industria farmaceutică a coloranților, prafului de săpun și a detergentilor, prafului de cărbune, ciment, făină și zahăr. Folosirea a mai puțin de 4% din greutate de fibre de oțel Nirosta este suficientă pentru a conferi filtrelor proprietăți antistatice, fără a le afecta eficacitatea. Încărcarea cu electricitate statică poate provoca dificultăți serioase la presele de călcat, țesăturile avînd tendința să adere la pînza de călcat. Această deficiență se elimină prin introducerea în structura pînzei a circa 1% fibre de oțel Nirosta.

Țesăturile cu conținut de fibre metalice se folosesc la realizarea costumelor încălzite, destinate scafandrilor, pentru perdele încălzite și pentru tapițeria încălzită a vehiculelor [19].

Un interes deosebit îl prezintă noile țesături antistatice din Japonia rezistente la praf, bune conducătoare de electricitate. Această fibră se poate folosi cu deosebire la fabricarea mecanismelor de precizie unde particolele de praf și încărcarea cu electricitatea statică pot provoca pagube însemnate.

Posibilitățile de ameliorare a comportamentului electrostatic al textielor chimice sînt diverse. Esențial este ca aceste ameliorări să nu antreneze diminuarea unor proprietăți cum sînt: întreținerea ușoară și spălarea sau să nu mărească posibilitatea de murdărie [20].

VI. Bazele teoretice ale formării fibrelor chimice

VI.1. Metode de formare

Formarea fibrelor chimice are loc în procesul de filare.

Filarea se numește procesul de obținere a fibrelor din soluția sau topitura de polimeri trecută prin orificiile filierei și este unul din stadiile cele mai importante ale procesului tehnologic de obținere a fibrelor chimice. Prin schimbarea condițiilor de formare se poate modifica în limite foarte largi structura fibrei și proprietățile mecanice.

În condiții industriale, fibrele chimice se obțin prin două procedee de filare din soluții sau din topitură [21].

VI.1.1. Filarea din soluție

Această metodă de filare se utilizează la fibrele artificiale și la fibrele sintetice din polimeri și copolimeri ai acrilonitrilului, alcoolului polivinilic, policlorura de vinil, perclorvinil. Prin această metodă actualmente se produc circa 70—80% din fibrele chimice. Se deosebesc două procedee de filare a fibrelor din soluție, *uscat* și *umed*.

La filarea uscată a fibrelor, acestea se obțin în urma evaporării la temperatura înaltă a solvenților organici din soluțiile care trec prin ochiurile filierei; prin aceasta compoziția chimică a polimerului nu se schimbă.

La filarea umedă fibra se formează ca urmare a interacțiunii soluției cu substanțele care intră în compoziția băii de precipitare. În momentul formării fibrei, prin acest procedeu, au loc procese fizico-chimice (precipitarea polimerului sub formă de fibre) și în unele cazuri procese chimice care conduc la schimbarea compoziției polimerului inițial. Compoziția băii de filare depinde de compoziția soluției de filare:

Este indicat ca prin procedeul uscat să se prelucreze soluții de polimer în solvenți organici cu punct de fierbere scăzut. Totuși s-au dezvoltat și procedee industriale de filare a fibrelor din soluții de polimeri în solvenți organici cu o temperatură de fierbere relativ mare (120—153 °C) ca de exemplu poli-acrilonitril în dimetilformamidă.

Procedeul uscat de formare al fibrelor are următoarele avantaje față de cel umed:

- la formarea fibrelor prin procedeul uscat se folosește o soluție de filare mult mai viscoasă și mai concentrată; concentrația polimerului în soluție fiind de 1,5—2 ori mai mare decât în procedeul umed. În final, crește productivitatea instalației folosită pentru prepararea soluției de filare;

- datorită conținutului crescut de polimer în soluție pot fi folosite viteze mai mari de filare decât în cazul procedeului umed. Factorul principal care condiționează creșterea vitezei de formare la procedeul umed este rezistența hidraulică a băii de precipitare și rezistența firului umed care iese din baie care la procedeul uscat lipsește. La formarea fibrei prin procedeul uscat, viteza este de 5—10 ori mai mare decât la procedeul umed, ceea ce crește productivitatea instalațiilor de filare și micșorează suprafața necesară pentru secție;

- nu este necesară o uscare ulterioară a fibrei.

Inconvenientul procedeului uscat este înălțimea mare a mașinilor de filat. Dacă mașinile folosite la formarea fibrelor în procedeul umed au o înălțime de 1,5—2 m, înălțimea mașinilor de filat uscat atinge 5—7 m.

Procedeul umed prezintă ca avantaj productivitatea ridicată în raport cu costurile de investiție, deci indicatori tehnico-economici mai favorabili decât procedeul uscat.

Procedeul umed a permis folosirea unui număr mai mare de solvenți, după posibilitățile diferiților producători și mai multe variante în formarea fibrei.

În cazurile când odată cu precipitarea polimerului din soluție decurg și reacții chimice, procesul de formare al fibrei se poate efectua prin procedeele cu o baie sau cu două băi.

Procedeul cu două băi este acela în care procesele fizico-chimice și chimice decurg în mod separat.

În prima baie se produce precipitarea polimerului din soluție, iar în a doua, schimbarea chimică a compoziției. La formarea fibrei prin procedeul cu o singură baie, procesele chimice și fizico-chimice decurg în același timp într-o singură baie.

VI.1.2. Filarea din topitură

Aceasta se aplică polimerilor care se topesc și trec într-o stare de curgere fără descompunere. Acestor combinații aparțin heterociclurile (poliamidele și poliesterii) și câteva cicluri carbocatenare (poliolefinele).

În comparație cu filarea fibrelor din soluție, metoda obținerii din topitură are următoarele avantaje :

- a. din procesul tehnologic se exclud toate operațiile legate de obținerea soluțiilor de filare (solvire, filtrarea și îndepărtarea aerului din soluție) ;
- b. se înlătură necesitatea reținerii solventului sau regenerării componentilor băii de precipitare ;
- c. procesul de formare se intensifică de 3—10 ori.

Dintre dezavantajele metodei formării fibrei din topitură în comparație cu formarea din soluție se pot cita :

- a. complexitatea aparaturii ca urmare a conducerii procesului de filare la temperaturi înalte (240—290 °C), deoarece temperatura trebuie menținută cu o precizie de $\pm 1^\circ\text{C}$;
- b. necesitatea formării fibrei într-un curent de gaz inert (azot) lipsit de oxigen, pentru a se evita oxidarea și distrucția parțială a polimerului la temperaturi înalte.

VI.1.3. Formarea din materiale termoplastice înmuiate

Procedeul se aplică polimerilor carbocatenari care nu se topesc fără descompunere și pentru care pînă în prezent nu au fost găsiți solvenți adecvați care formează soluții concentrate, ca de exemplu : policlorura de viniliden, copolimerul clorură de vinil-clorură de viniliden.

În concluzie, industrial fibrele chimice se obțin în prezent prin următoarele metode :

- din soluții de polimer prin procedeul umed sau uscat ;
- din suspensii apoase de polimer ;
- din topitură sau polimeri înmuiți ;
- în procesul sintezei polimerului (la limita separării fazelor).

Procedeul formării principalelor tipuri de fibre chimice și câțiva parametri (viteză și temperatură) a procesului sînt prezentate în tabelul VI.1.

TABELUL VI.1

Procedee și unii parametri al procesului de formare a fibrelor chimice

Fibra	Procedeul de filare	Viteza, m/min	Temperatura, °C
Viscoză	Umed cu o baie sau două băi	60— 100	40— 50
Cuproamoniaceale	Umed cu două băi	30— 60	30— 40
Acetat secundar	Umed cu o baie	30— 100	minus 20
	Uscat	200— 600	40— 60
Triacetat	Uscat	200— 600	50— 70
Proteice	Umed cu o baie	40— 60	20— 30
Clorurate	Umed	40— 60	20— 30
	Uscat	150— 200	50— 60
Poliacrilonitrilice	Umed	10— 40	40— 100
	Uscat	50— 200	250— 200
Polivinilalcoolice	Uscat	20— 40	20— 25
Polivinilidenclorurate	Din masa înmuiată	50— 100	150— 170
Polivinilclorurate	Uscat	50— 100	30— 45
Pollamidice	Din topitură	500— 1 000	250— 270
Poliesterice	Din topitură	500— 1 000	270— 280
Polipropilenice	Din topitură	100— 500	240— 280

VI.2. Elemente de lucru ale mașinilor de filat

Cu toate că procesele de formare ale fibrelor chimice de diferite tipuri se deosebesc între ele, mașinile de filat constau în principiu din aceleași subansamble și elemente de lucru.

Dintre elementele de bază care se găsesc la mașinile actuale utilizate pentru formarea fibrelor chimice din soluție sau din topitură se menționează :

a. pompeta de filare, destinată transportului spre filtru a unei cantități constante de soluție de filare sau topitură, în unitatea de timp ;

b. filtru lumînare în care se face o filtrare atentă a soluției de filare înaintea intrării sale în filieră (la formarea din soluție) ;

c. filiera, la trecerea căreia se formează un fir subțire de soluție de polimer sau topitură ;

d. dispozitivul de recepție a firului obținut (bobina, discul de filare și centrifuga, cilindrii cu abur), care determină viteza de formare a fibrei.

Topitura viscoasă este trecută la pompetă cu ajutorul șnecului. La formarea fibrei din soluția de polimer, soluția de filare este adusă la mașină printr-o conductă centrală, se distribuie cu pompetele și se trece prin filtru și filieră.

Firul care se formează este înfășurat pe bobină, pe centrifugă sau printr-un sistem de role conice sau cilindri.

Dispunerea subansamblelor și detaliilor pe mașina de filare se deosebește în funcție de procedeul de formare a fibrei.

Formarea fibrei prin procedeul uscat se conduce întotdeauna de sus în jos. Partea de recepționare a firelor la o mașină de filat pentru formarea fibrei prin metoda uscată este prezentată în fig. VI.1.

La formarea fibrei prin procedeul umed conducta și pompetele în majoritatea cazurilor sînt dispuse în partea de jos a mașinii de filat. Firul iese din filieră trece într-o baie de precipitare unde se formează și fibra.

Schema formării fibrei prin procedeul umed pe mașini de filare cu bobine și centrifugale este prezentată în fig. VI.2 și fig. VI.3.

La formarea fibrei prin procedeul umed pe bobine (fig. IV.2) firul care iese din baie se înfășoară pe bobina 8 pe lungimea căreia ea se conduce cu un dispozitiv 9. Într-o serie de cazuri înaintea recepției pe bobină firul trece peste două discuri 7 care se rotesc cu viteze diferite pentru a regla gradul de etirare al fibrei și în același timp să se obțină fibre cu diferite proprietăți mecanice.

La formarea fibrei pe mașina centrifugală, firul care părăsește baia este preluat pe un disc 7 apoi cade vertical într-o pîlnie 8 care are rol de conducere a firului și sub acțiunea forței centrifuge se izbește de pereții inelului centrifugal 9.

Procedeul umed poate fi folosit și pe mașinile care lucrează într-un proces continuu, la care se efectuează nu numai formarea fibrei dar și alte operații. În acest caz, fibra care iese din baia de precipitare se prinde pe o rolă cu muchii sau pe cilindri cu abur cu axe neparalele. Mașinile folosite pentru formarea fibrei din topitură se deosebesc de mașinile pentru filarea din soluție deși principiile de funcționare a acestor mașini sînt similare.

La formarea fibrei din topitură în majoritatea cazurilor deasupra fiecărui loc de filare este situat cîte un buncăr de topire 1 (fig. VI.4) în care se încarcă polimerul ce pătrunde în capul de filare 2 și mai departe la așa-numitul grătar de topire. Masa viscoasă topită curge prin acest grătar într-o pompetă și pătrunde în filiera 3. Șuvița care iese din filieră cade în cuva 4 unde se răcește cu un curent de aer și se coagulează. Fibra care se formează trece peste rolele 5 și se înfășoară pe bobina 6.

Prin urmare schema de principiu de formare a fibrei din topitură este analoagă schemei de formare din soluție prin procedeul uscat (de sus în jos) și se deosebește în principal prin condițiile de pătrundere a masei topite la filieră.

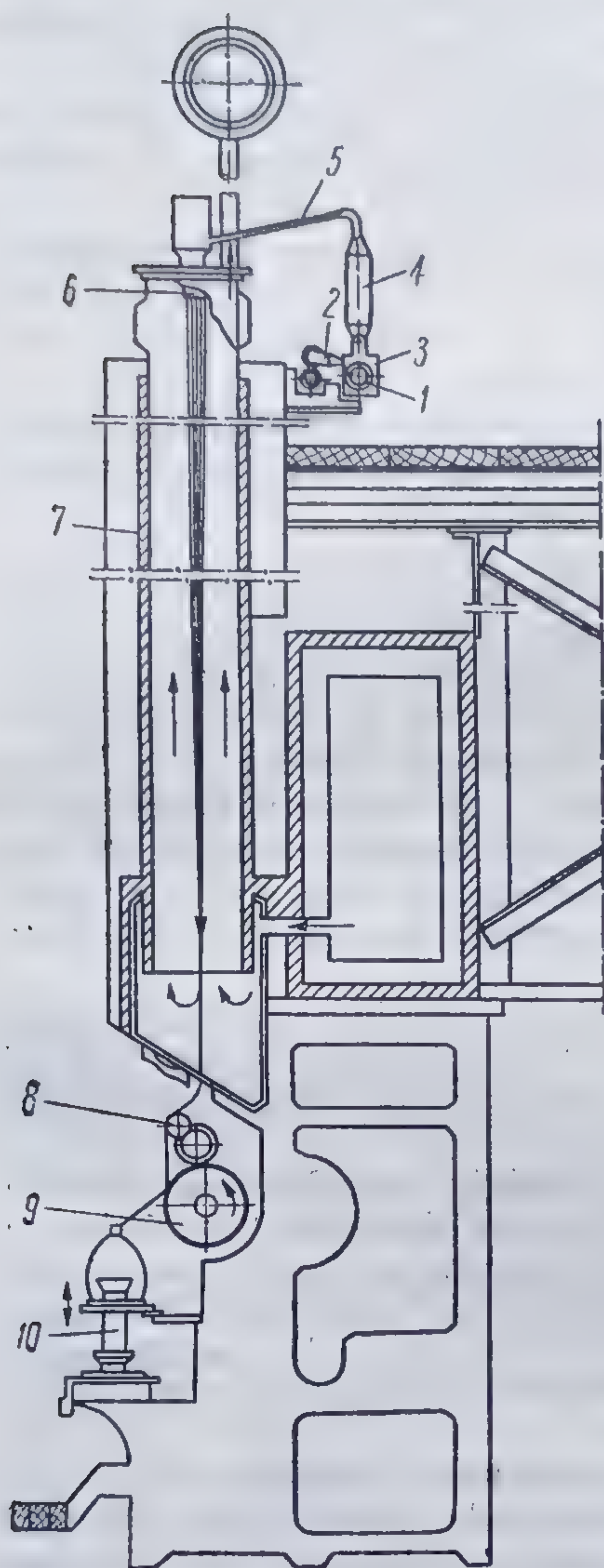


Fig. VI.1. Schema filării prin metoda uscată :

1 — conductă; 2 — pompeta; 3 — suport; 4 — filtru luminare; 5 — pipă; 6 — filieră; 7 — cuvă; 8 — valț uleiare; 9 — disc de filare; 10 — fuș.

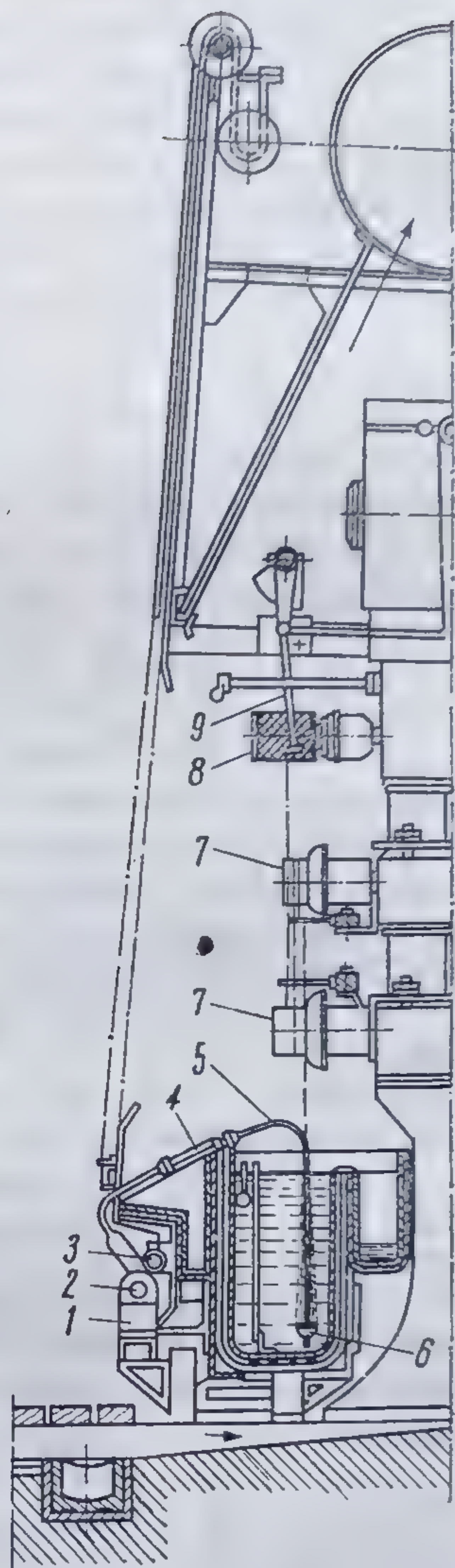


Fig. VI.2. Schema filării umede pe bobine :

1 — conductă; 2 — pompeta; 3 — tub de legătură; 4 — filtru luminare; 5 — pipă; 6 — filieră; 7 — role de întindere; 8 — bobina; 9 — conducător de fir.

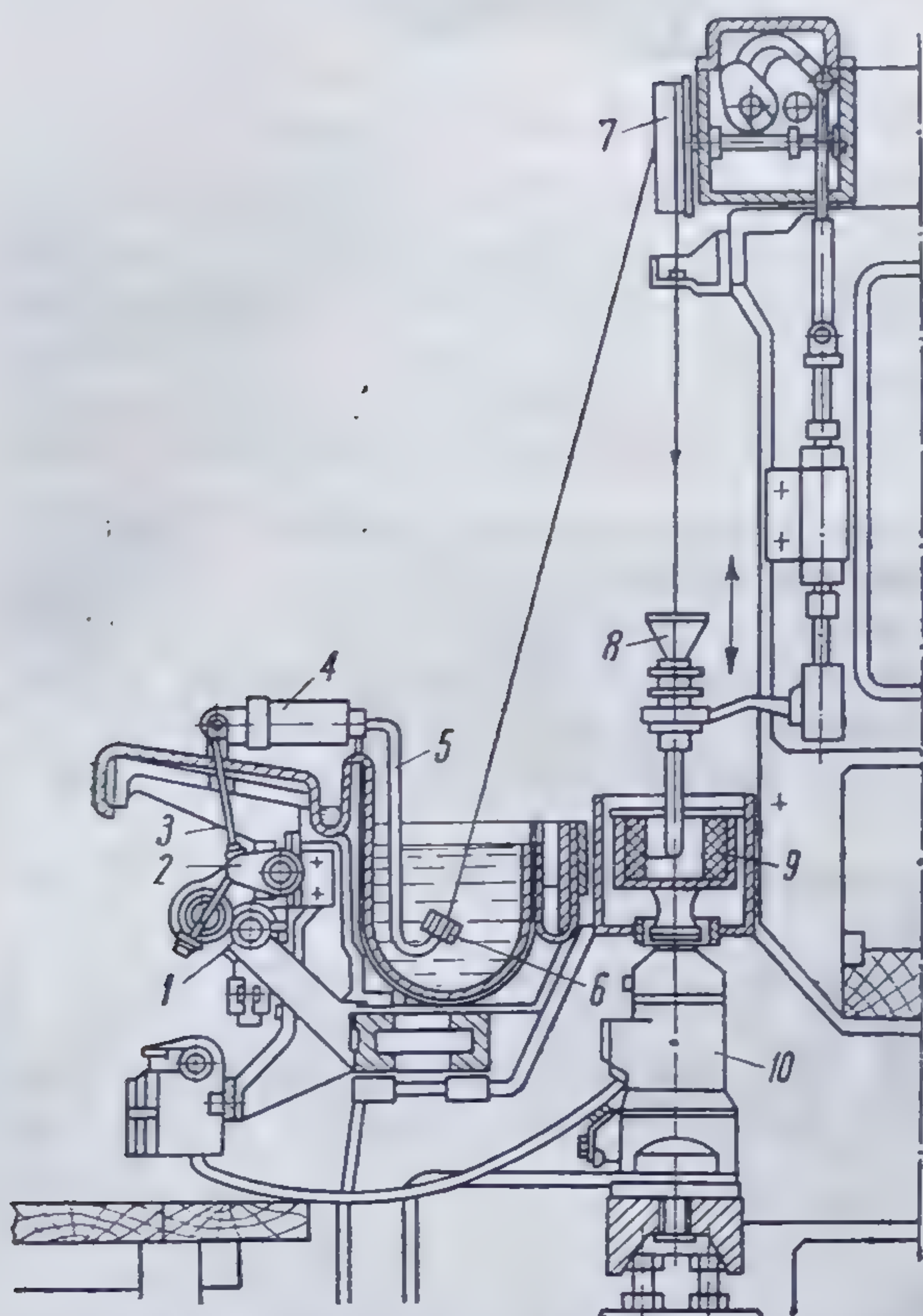


Fig. VI.3. Filarea umedă pe mașina centrifugală :
1 — conductă; 2 — pompetă; 3 — tub de legătură; 4 — filtru
luminare; 5 — pipă; 6 — filieră; 7 — disc; 8 — pîlnie; 9 —
oală centrifugală; 10 — electromotorul centrifugii.

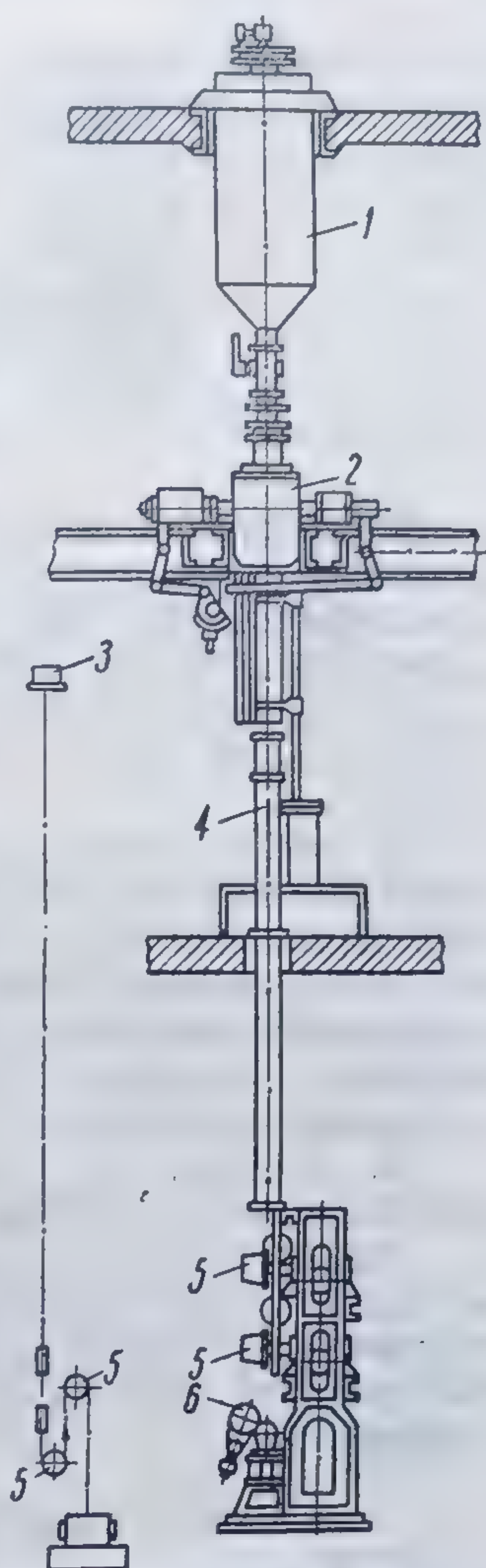


Fig. VI.4. Schema formării fibrelor din topitură :
1 — buncăr de topire; 2 — cap de
filare; 3 — filieră; 4 — cuvă; 5 —
rolă de filare; 6 — bobină.

În ultimul timp la formarea fibrelor sintetice masa topită după terminarea procesului de sinteză a polimerului se trece nemijlocit pe mașina de filare. La o asemenea schemă este exclus procesul repetat de topire a polimerului și prin urmare se simplifică mult construcția instalației de filare: lipsa buncărului și a grătarului de topire, micșorarea înălțimii mașinii. Cele mai importante organe ale mașinii de filare sînt: pompetă, filtrul luminare și filiera.

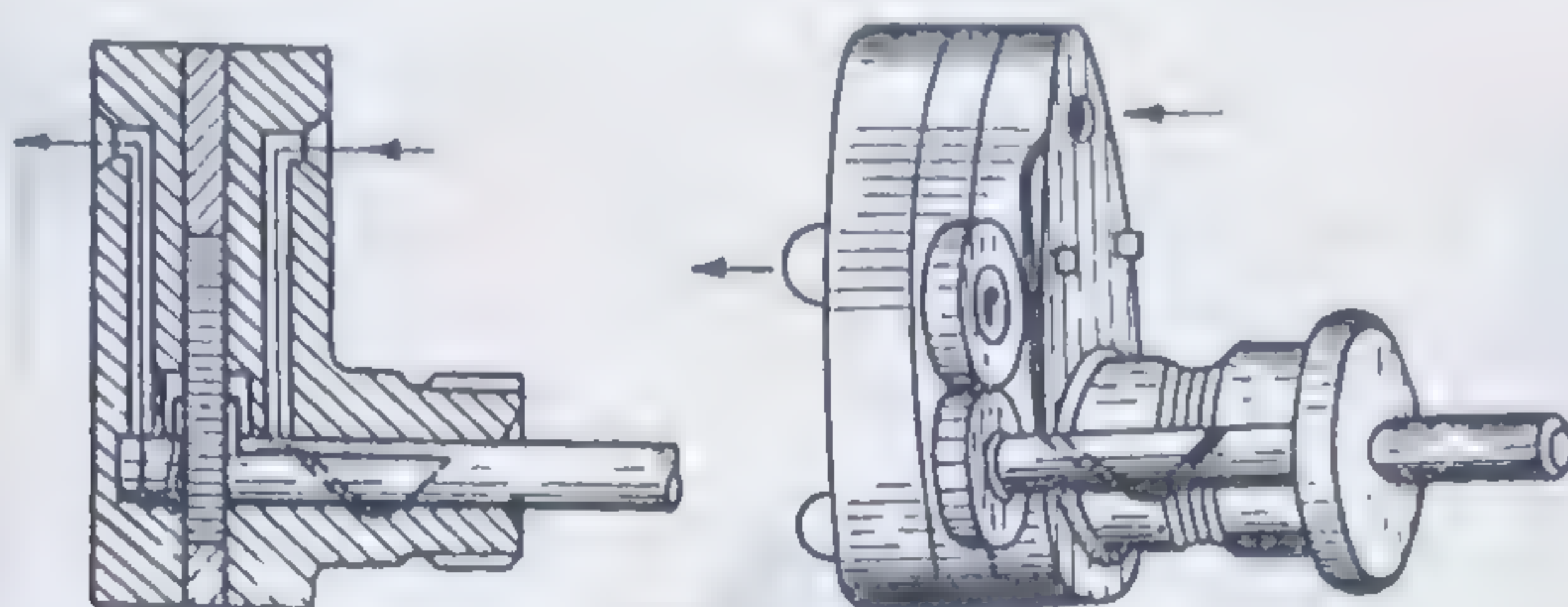


Fig. VI.5. Pompeta cu roți dințate.

Pompeta este destinată pentru primirea și trecerea soluției de filat sau masei topite peste filieră. Ea trebuie să asigure un debit constant al soluției de filat sau al topiturii, să lucreze un timp îndelungat fără variația cantității de soluție sau topitură, să fie simplă în construcție și ușor de exploatat. Numai în aceste condiții se poate forma un fir cu grosime constantă ceea ce e necesar pentru obținerea unei producții de înaltă calitate.

În general, aceste condiții sînt îndeplinite de pompetele folosite la filarea din soluție. Mult mai dificil se realizează acest lucru la formarea fibrei din topitură. În acest caz masă viscoasă topită intră la 240—290 °C ceea ce micșorează timpul lor de funcționare. Pompetele pentru formarea fibrei tip viscoză sau acetat lucrează timp de 8—12 și chiar 24 de luni. Durata de funcționare a pompetelor pentru obținerea fibrei poliamidice nu depășește 3—6 luni.

În prezent, se folosesc pompete de două tipuri: cu roți dințate fig. VI.5 și mai rar pompe cu piston.

Filtrul lumînare pentru soluția de filare (fig. VI.6) are rolul de a efectua o penultimă filtrare înainte de intrarea în filieră. Ca material filtrant se întrebuintează țesătură de bumbac de grosime medie a firelor, dar este mai bine să se utilizeze poliamide sau fibre P.C.V. clorurate suplimentar.

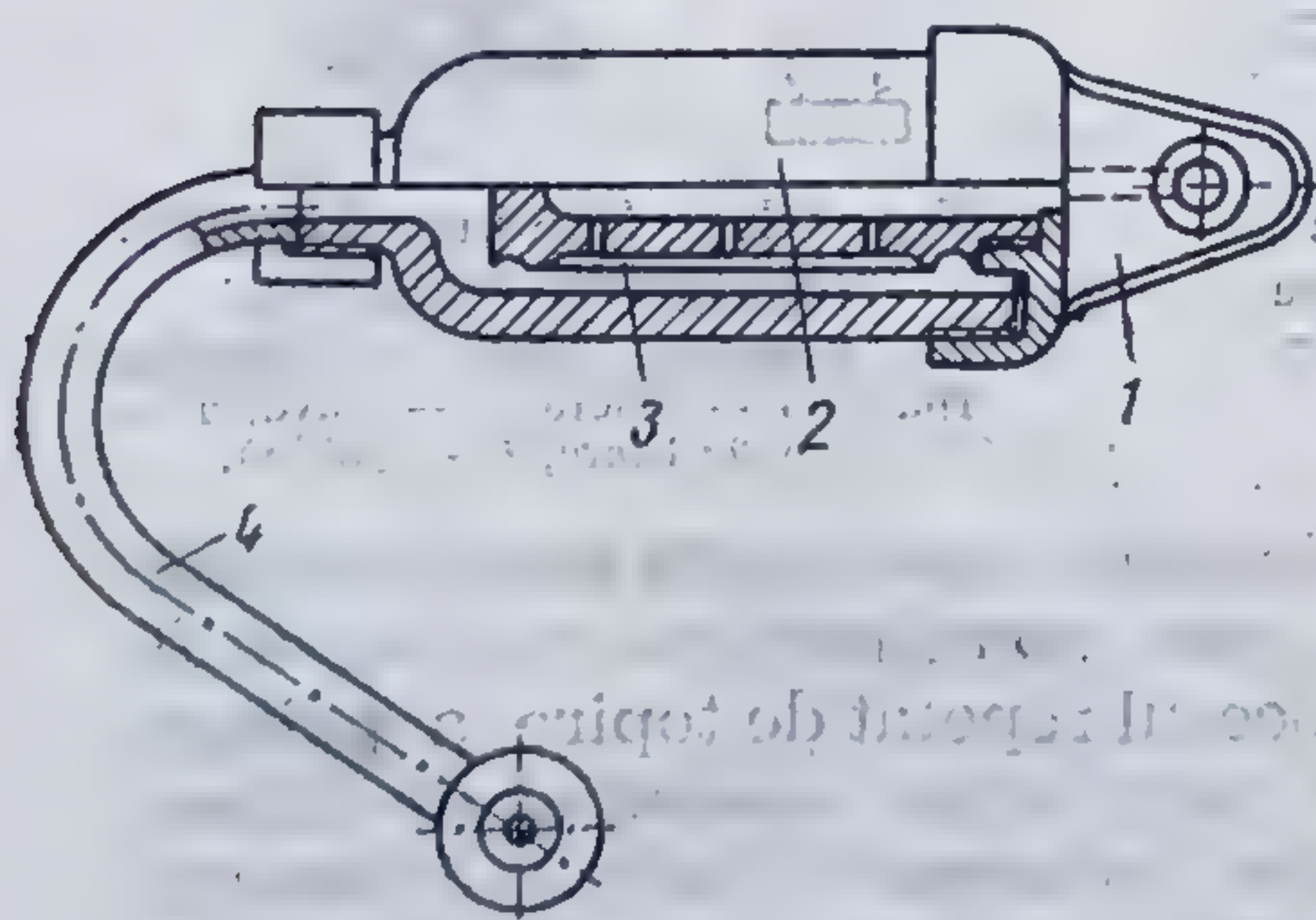


Fig. VI.6. Filtrul lumînare.

1 — cap; 2 — corp; 3 — lumînarea; 4 — lebăda.

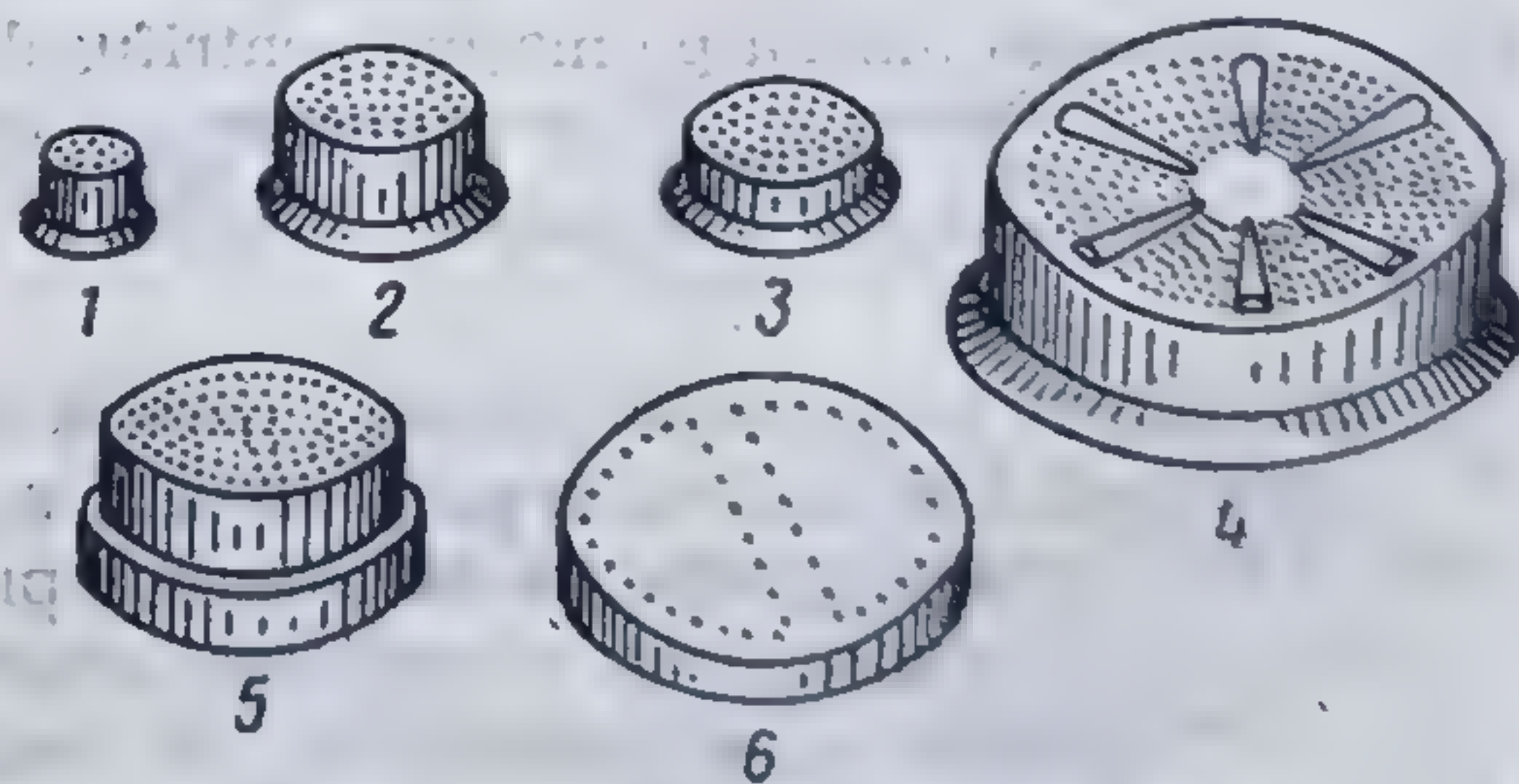


Fig. VI.7. Diferite tipuri de filiere.

Filiera (fig. VI.7) determină formarea filamentelor din polimerii topiți sau solubilizați. Principalele condiții care se impun filierelor sînt: durata de folosire cît mai îndelungată, care depinde de rezistența lor la coroziune chimică și mecanică, posibilitate de filare cu schimbări cît mai puțin frecvente, influențată mai ales de gradul de polizare a orificiilor și asigurarea unei cît mai bune calități a firelor și fibrelor, funcție de precizia cu care se execută perforarea orificiilor.

Construcția filierelor ca și materialele utilizate diferă mult după procedeul de filare și anume, filarea din topitură și filarea polimerilor solubilizați, cu sau fără băi, de coagulare.

Filierele pentru filarea cu băi de coagulare folosite pentru filarea fibrelor de viscoză sau a fibrelor poliacrilonitrilice vin în contact, în timpul filării și al operației de curățire cu medii agresive și sînt fabricate din diferite aliaje de aur, platină, sau tantal. Sînt cunoscute următoarele compoziții:

49% Pt, 50% Au, 1% Rh; 40% Pt, 60% Au;
30% Pt, 69,5% Au, 0,5% Rh; 91% Pt, 9% Ir;
90% Pt, și 10% Rh.

Cele mai rezistente la coroziune sînt aliajele cu 90% Pt, 10% Rh. Se folosesc, de asemenea și filiere din tablă de tantal 99% metal cu rezistență ridicată la coroziune. Utilizarea lor nu se dezvoltă totuși datorită faptului că materialul filierelor uzate nu mai poate fi folosit, așa cum este cazul metalelor nobile. Gradul de polizare al orificiilor, de care depinde tendința de astupare, este inferior la tantal comparativ cu filierele din aliajele Pt-Au.

Grosimea pereților filierelor, avînd formă de degetar, variază între 0,23—0,5 mm.

Diametrul orificiilor este de 0,07—0,12 mm pentru fire de mătase viscoză, 0,038—0,06 mm pentru cord și 0,055—0,09 mm pentru fibre poliacrilonitrilice. Orificiile sînt 1/3 cilindrice și 2/3 conice, conicitatea fiind de 22° sau cu secțiune hiperbolică. În cazul filării fibrelor poliacrilonitrilice din soluție fără băi de coagulare, conicitatea orificiilor este de 60°. Numărul de orificii al filierelor variază în funcție de necesități în limite foarte largi de la 12 orificii la 60 000 [22].

Filierele lucrează la presiuni de 5—20 at și pentru a evita deformările, mai ales la filierele cu suprafață mare, peretele perforat are forma unei calote sferice, ele sînt prinse într-o montură specială inoxidabilă.

Filierele pentru filarea din topitură suportă presiuni de 50—300 at, temperaturi ridicate și se fabrică din oțel inoxidabil. Oțelurile utilizate se împart în două grupe: oțeluri cu rezistență ridicată la coroziune, dar care nu se pot căli și oțeluri care se pot căli dar au rezistență la coroziune mai redusă. Primele conțin 17,5—23% Cr, 2,25% Mo și 11,5—25% Ni, cele din categoria a doua numai 17% Co și 2% Ni, dar rezistența lor la tracțiune la cald (300 °C) este de 2,5 ori mai mare decît a oțelurilor mai puternic aliate.

Duritatea este de ordinul a 350—450 unități Vickers și aceasta asigură rezistență îndelungată la uzură, mai ales pentru firele matizate. Orificiile

sînt perforate în plăci rotunde cu diametrul de 40—180 mm și grosime de 10—45 mm sau dreptunghiular cu 60—150 mm lățime, 60—450 mm lungime și 20—30 mm grosime. Numărul de orificii variază între 10—1 000. Distanța între orificii se menține între 6—10 mm.

Diametrul orificiilor rotunde este de 0,2—0,5 mm. Se utilizează și filierele care au orificiile cu secțiuni profilate, în special în formă de T sau Y.

După curățire, orificiile sînt controlate cu stereomicroscopul reglat la mărimi de 30—100 ori.

VI.3. Morfologia fibrelor și cristalelor la formare

Fibrele naturale, au o suprastructură cristalină pentru a crea suficientă rezistență și stabilitate, și zone amorfe, pentru a realiza elasticitate și flexibilitate. Structura cristalină a unei fibre celulozice naturale este orientată într-o anumită direcție, depinzînd de scopul fibrilei. De aceea, s-au făcut numeroase încercări pentru a imita acest tip de suprastructură la fabricarea fibrelor chimice. Fibrele filate din topitură sau soluție sînt compuse din lamele, care au distribuție statistică a orientării lor, dacă sînt extraordinar de numeroase, adică dacă cresc cu o viteză apropiată de viteza de cristalizare maximă. Aceasta este de obicei cazul la filarea fibrelor, cînd fibrele cristalizează cu viteză redusă, cu nu număr de nuclee mult micșorat și pot să apară sferulite. Efectul mărimii sferulitelor asupra friabilității polietilenelor liniare a fost studiat de Ohlberg, Roth și Raff [23]. Tendința de friabilitate a crescut la sferulitele de dimensiuni mari. Aceste constatări sînt în concordanță cu cele ale lui Beck și Ledbetter [24] și anume că rezistența la rupere a polipropilenelor crește odată cu numărul de nuclee pe unitatea de volum. Un număr mare de nuclee împiedică însă creșterea unor sferulite mari. Cristalitele mici posedă un domeniu de mărime mai redus și scade probabilitatea ruperii prin despicare, deoarece domeniile limită vor fi în general mai puternice cînd dimensiunea și perfecțiunea cristalină a domeniilor sînt mai reduse. Ele pot fi etirate la rece mai ușor căci au un nivel general de cristalinitate mai mic, indicînd prin aceasta zone neorientate mai numeroase, în care trebuie să se producă o curgere plastică. În condițiile tehnice de filare a fibrei, viteza de creștere este ridicată și numărul de nuclee suficient de mare pentru a împiedica formarea unei suprastructuri sferulitice. În aceste condiții, fibra policristalină se compune din lamele. Grosimea lor este prea limitată pentru a forma grupări suficient de mari, pe baza principiului de construcție a unei fibre celulozice naturale. Este probabil că natura sintetizează aceste grupări cristaline formînd fibrele în timpul unei reacții chimice, cu ajutorul unui mecanism de dublare a unei matrice. De aceea sinteza și cristalizarea sînt sincronizate.

Această metodă perfectă nu poate fi aplicată pînă în prezent în practică. Mostrele de polimer cristalizate la presiune mare [25, 26] indică o metodă prin care pot fi crescute structuri de tip mănunchiuri alungite, în

loc de lamele cutate. Aceste cristalite sînt însă prea lungi și nu conțin porțiuni amorfe necesare pentru o fibră elastică. Singura soluție a problemei de a mări unitățile cristaline necutate, de tip mănunchi, este în momentul de față formarea fibrei prin etirare. În timpul procesului de filare din topitură, se aplică o etirare a fibrei formate atît la cald cît și la rece. Etirarea la cald este probabil metoda cea mai bună, dar ea împiedică cristalizarea completă căci viteza de cristalizare este prea redusă la temperaturi ridicate. Din această cauză o structură lamelară neorientată este în mod necesar predecesoarea structurii fibrilare ulterioară, etirată la rece.

De aceea, structura lamelară a polimerului neorientat are un rol important în procesul de deformare. Rezultă că fazele inițiale ale etirării constau în primul rînd din orientare, prin răsucirea și forfecarea lamelor, însoțită în oarecare măsură de dezdoirea moleculelor [Kobayaschi și Geil]. Grupe de lamele oscilează ca unități către direcția de etirare și se produce o alunecare între lamele. Are loc o oarecare fibrilare și se pare că fibrilele se compun din molecule, din mai multe decît o singură lamelă. Cunoștințele noastre cu privire la formarea fibrilei sînt totuși foarte limitate însă, deși s-au făcut mari progrese în ultimii ani pentru elucidarea acestei probleme.

VI.3.1. Factorii care influențează morfologia cristalului

Mijlocul cel mai bun de a împiedica o suprastructură sferulitică nedorită este o creștere enormă a numărului de nuclee de la care pornește creșterea lamelor. Aceasta se poate face în două moduri : prin *topire incompletă* și prin *nucleare heterogenă*. Viteza de nucleare a nucleelor tridimensionale poate fi modificată prin schimbarea fie a exponentului de probabilitate [$\Delta H^*/kT$] a deplasărilor segmentale din lichid pe suprafața cristalului, fie a probabilității de a acumula suficientă energie liberă din fluctuațiile de densitate, pentru a realiza un nucleu de dimensiune crescîndă.

VI.3.2. Gradul de cristalinitate

O lamelă reprezintă aproape singura formă cristalină în care cristalizează catenele de polimeri liniari ; chiar suprastructurile polimere ca he-dritele și sferulitele se compun din lamele (ramificate). Gradul de cristalinitate care poate fi obținut prin cristalizarea unui polimer poate fi deci discutat referindu-ne la o lamelă individuală. Chiar un cristal individual perfect are un anumit conținut amorf și anume bucelele catenelor îndoite. Numărul de segmente din aceste bucle determină procentul de polimer necristalin. Cînd lamelele se îngroașă odată cu scăderea suprarăcirii, raportul dintre bucele amorfice și îndoiturile cristaline se modifică în favoarea

părții cristaline și ca urmare gradul de cristalinitate se mărește odată cu gradul de suprarăcire, pînă cînd se atinge domeniul de topire, cînd începe scăderea. Acesta este domeniul în care înălțimea treptei a ajuns destul de mare și un număr considerabil de molecule nu se mai pot îndoi căci extremitățile catenei sînt excluse din cristal.

Gradul de cristalinitate scade foarte mult, cînd porțiuni mai mari de unități de catenă, care nu pot cristaliza în aceeași rețea, sînt incluse în aceeași catenă, sub formă de copolimeri [27]. Aceeași scădere este provocată de catene ramificate, după cum arată diferența binecunoscută de cristalinitate între polietilene ramificate și liniare. Gradul de cristalinitate scăzut al unui polimer cristalizat cu suprarăciri mari poate fi mărit prin temperarea materialului la temperaturi mai ridicate. Lamellele încep să se îngroașă pînă la valoarea lor de echilibru printr-un proces de topire și recristalizare parțială [28, 29]. Grosimea lamelanelor este limitată de cutarea catenelor. Prin urmare, nu se pot obține grade de cristalinitate mai mari decît cu cristale de tip mănunchi, în care „fața buclei” a fost înlocuită printr-o colecție de „cili” constînd din capete de catene cu grupele lor terminale. Foițe de grupe terminale ordonate, pot fi realizate numai cu molecule avînd absolut aceeași lungime. Cristalizarea la presiune foarte ridicată [26] conduce la cristale de tip mănunchi, cu gradul de cristalinitate și punctul de topire cele mai mari posibile. Același efect poate fi obținut prin etirarea în proporție mare a unei fibre cristaline lamelare.

VI.3.3. Topirea polimerilor

Fenomenul de topire poate fi considerat atît din punct de vedere termodinamic cît și cinetic. Termodinamic, topirea este o tranziție de primul ordin, cu modificări discontinue a anumitor funcțiuni, la punctul de topire. Din punct de vedere cinetic se studiază mișcările moleculelor sau unităților de molecule și modificările lor în timpul tranziției solid-lichid. Tranziția din stare lichidă se poate produce la două temperaturi și anume, la punctul de topire la care solidul este cristalin și la temperatura sticloasă, la care este sticlos. Un cristal se deosebește de o structură sticloasă sau de un lichid, prin aranjamentul său nuclear. El are spre deosebire de acestea, o ordonare pe domeniu lung și pe domeniu scurt. Dispariția unei ordonări pe domeniu lung nu este însă decît un fenomen suplimentar, și nu singura proprietate caracteristică a unei tranziții solid-lichid. Vom studia mai întîi procesul de topire, avînd în vedere că toate afirmațiile care urmează sînt aplicabile și la tranziția sticloasă.

Atomii sau moleculele în stare solidă oscilează în jurul anumitor poziții de echilibru. La temperaturi mai ridicate pot fi inițiate mișcări torsionale, care se pot asemăna cu rotațiile libere în apropierea punctului de topire. Rotațiile în stare solidă sînt totuși limitate, prin faptul că orientarea axei de rotație nu este complet liberă. Această libertate completă (refe-

ritoare la un ansamblu de molecule) este obținută la punctul de topire, în timpul tranziției cristal-lichid. Când lichidul este încă cristalin, datorită unei anizotropii ridicate a moleculelor (cristale lichide), această libertate completă este obținută la temperatura la care lichidul devine izotropie și ultimele zone cvasi-cristaline dispar, cu o orientare preferențială a axelor lor. Posibilitatea rotației libere permite un număr mai mare de stări de energie și de aceea, la punctul de topire se produce o modificare a sumei stărilor, această modificare se recunoaște printr-o întrerupere în curba de energie liberă.

Din punct de vedere cinetic, topirea este un proces de dizolvare și moleculele sau atomii de la suprafața sau interfața unui cristal sînt transformate în stare lichidă prin faptul că suferă rotații libere. Ele „dizolvă” pe vecinele lor în virtutea modificărilor înconjurătoare care permit totodată vecinilor lor grade de libertate mai mari.

VI.3.3.1. Scăderea punctului de topire. Cristalele mici

Cu toate că atenția noastră este îndreptată în primul rînd către macromoleculele filabile, este recomandabil să începem cu un studiu al comportării la topire a micromoleculelor. În orice eventualitate, ele sînt primii membri ai unei serii omoloage, participă la polimolecularitatea unei fibre și pot să asigure o mai bună înțelegere a comportării la topire a macromoleculelor. O substanță micromoleculară dacă este extrem de pură, prezintă o tranziție strict izotermă, tipică pentru o tranziție clasică de primul ordin. Un exemplu de asemenea substanțe sînt oligomerii într-o serie omoloagă, care cristalizează cu extremitățile perechi.

O condiție importantă, în afară de extrema puritate, este că mărimea cristalelor să depășească cu mult cea a unui nucleu stabil. Pentru simplificarea calculelor vom considera lucrul de nucleare a unui nucleu de tip sferic :

$$\Delta\Phi = 4\pi r^2\sigma - (4/3)\pi r^3\Delta f^0 \quad (VI.1)$$

unde :

$\Delta\Phi$ este lucrul de nucleare ;

σ — tensiunea superficială ;

r — raza nucleului și

Δf^0 — energia liberă de topire pe unitatea de volum.

Din aceasta putem calcula raza minimă a unui nucleu care poate crește în continuare, luînd derivata față de r și considerînd-o egală cu zero, putem obține :

$$r^* = 2\sigma/\Delta f^0 \quad (VI.2)$$

Deoarece energia liberă poate avea aproximativ valoarea :

$$\Delta f^0 \cong \Delta h(T_m - T)/T \quad (\text{VI.3})$$

în care :

T_m este temperatura de topire ;

T — temperatura mediului ;

punctul de topire T scăzut, provocat de cristalele de dimensiune extrem de redusă, poate fi calculat prin relația :

$$T = T_m^0 [1 - 2\sigma/r\Delta h]. \quad (\text{VI.4})$$

Coborîrea punctului de topire la 60° sau mai jos s-a observat cînd substanțele pure sînt dispersate în picături foarte mici într-un mediu inert sau sînt incluse în orificii sau capilare cu diametru foarte mic.

O condiție necesară pentru un punct de topire izotermic al unei substanțe cristaline dispersată în picături foarte fine este completa uniformitate a mărimii picăturilor pentru a evita un domeniu de topire. Scăderea este zero într-o distribuie de dimensiuni incluzînd cristale mari, după cum arată ecuația VI.4, cu $r \rightarrow \infty$, în acest caz.

VI.3.3.2. Substanțe străine

O scădere a punctului de topire prin dimensiunile reduse ale particulelor este mai tipică pentru substanțe macromoleculare decît pentru cele micromoleculare, dar o altă cauză a scăderii punctului de topire este comună tuturor tipurilor de molecule și anume prezența unor substanțe străine care, în cantități mici, poartă denumirea de impurități. Aceste molecule străine pot fi împărțite în două grupe, una cînd ele pot fi încorporate în rețeaua cristalină a matricei, formîndu-se prin aceasta cristale amestecate și una, în care sînt excluse. Primul caz este cel mai rar. Diagrama de fază cea mai simplă pentru al doilea caz — moleculele străine excluse din matricea cristalului — are un punct de topire eutectic, provocat de intersecția curbelor de scădere a punctului de topire al ambelor substanțe. Dacă solventul nu poate cristaliza, amestecul eutectic este foarte apropiat de temperatura de tranziție vitrosă a solventului. Scăderea punctului de topire provocată de molecule străine excluse din cristalele substanței matrice poate fi ușor calculată din ecuația (VI.1). La termenul energie liberă de topire a substanței mame pure Δf^0 , trebuie să se adauge energia liberă de diluare, care în cazul general al amestecurilor neideale, trebuie exprimată ca funcție a activității a_s a solventului :

$$\Delta f = \Delta f^0 + V^{-1}RT \ln(1 - a_s) \quad (\text{VI.5})$$

în care :

Δf este energia liberă de diluare ;

V — volumul ;

a_s — activitatea solventului.

Cînd introducem acest termen în ecuațiile anterioare și calculăm scăderea punctului de topire obținem :

$$T = T_m^0 [(1 - 2\sigma/r\Delta h)(1 - T_m^0/\Delta H)R \ln(1 - a_s)]^{-1} \quad (\text{VI.6})$$

VI.3.3.3. Punctul de topire

Substanțele micromoleculare extrem de pure se topesc în mod strict izotermic cînd cristalizează în condiții care împiedică apariția unor cristale foarte mici. Acestea scad punctul de topire, după cum arată ecuația (VI.3) și cînd apar în condițiile care permit o coexistență cu cristale mai mari (dispersie etc.) provoacă apariția unui domeniu de topire. El începe la punctul de topire al cristalelor celor mai mici din distribuția cristalelor și se termină la temperatura de topire a celor mari, care coincide cu punctul de topire a fazei pure de masă, dacă există cristale foarte mari în această distribuție. Avem astfel un domeniu de topire fără o scădere a punctului de topire cel mai ridicat (apa în geluri sau capilare).

A doua cauză a scăderii punctului de topire, adăugarea de molecule străine, provoacă de asemeni în mod necesar un domeniu de topire, căci compoziția topiturii suferă o schimbare permanentă în timpul procesului de topire. Topirea începe la punctul de topire al amestecului eutectic (dacă cele două substanțe se exclud reciproc din rețeaua cristalină) și se termină la o temperatură determinată de compoziția materialului complet topit. Extinderea domeniului de topire poate fi calculată cu ajutorul ecuației (VI.7), prima paranteză fiind egală cu 1 (cristale mari).

$$T - T_{eu} = T_m^0 [1 - (T_m/\Delta H)R \ln(1 - a_s)]^{-1} - [1 - (T_m/\Delta H)R \ln(1 - a_{eu})]^{-1} \quad (\text{VI.7})$$

în care :

$T - T_{eu}$ este extinderea domeniului de topire ;

a_s — activitatea substanței străine în topitura cu compoziție cunoscută x_s ;

a_{eu} — activitatea substanței străine în amestecul eutectic.

VI.3.3.4. Procesul de topire. Cristale cu capete perechi

Primii membri ai unei serii omoloage de polimeri cristalizabili sînt în mod natural micromolecule și se topesc strict izoterm, dacă substanța pură se compune din molecule avînd o lungime a catenei precis uniformă, și dacă se formează cristale moleculare mari. Catenele sînt aranjate cap la cap, cu grupele terminale în straturile succesive ale rețelei cristaline. Odată cu creșterea lungimii catenei, împerecherea la capete poate fi însă întreruptă și se produce o desfacere parțială de la capetele moleculelor. Flory și Vrij [30] au stabilit că alegerea formei mai stabile din cele două forme de cristale împerecheate la capete sau desfăcute, depinde de lungimea catenei și de suma energiei interfaciale libere ale „cililor“ care ies în

afară din capetele cristalelor și a energiei libere, necesară pentru a rupe straturile de grupe terminale. Calculele [30] indică că modelul cu grupe terminale ar putea fi adecvat la aproximativ $x=10^4$, x fiind numărul de atomi de carbon per catenă.

VI.3.3.5. Scăderea punctului de topire. Capetele catenelor

Influența lungimii finite a catenei asupra nucleării, se reflectă și într-o scădere a punctului de topire provocată de „cilii” modelului de cristal neîmperecheate. Energia liberă de diluare a cililor cu grupele de topire a fost calculată de Flory (1963) și folosită [31]. Cilii acționează mai mult sau mai puțin ca solvent pentru cristalite și provoacă o scădere a punctului de topire după relația :

$$T = T_m^0 [1 + (T_m / \Delta H_u) R (1/x + l/(x - l_e + 1))]^{-1} \quad (VI.8)$$

în care l_e este lungimea cristalelor exprimată în unități la echilibrul total. Influența cililor dispare la o lungime infinită a catenei ($x \rightarrow \infty$). Ecuația (VI.8) a fost derivată presupunând un echilibru total, adică grad de cristalinitate maxim și lungimea maximă a lanțului de cristalite. Se poate admite o configurație de catenă extinsă la o serie de polietilene cu greutate moleculară pînă la 2 000.

VI.3.3.6. Cristale mici

O conformație extinsă a catenei devine foarte puțin probabilă în cazul lungimilor mai mari ale catenelor și se va produce o cutare a catenelor cînd topitura este încă „diluată” adică la începutul procesului de cristalizare. Se vor forma lamele cu molecule cutate. Grosimea lor va determina scăderea punctului de topire, după cum se poate aproxima din relația :

$$T = T_m^0 (1 - 2\sigma_e / l \Delta h) \quad (VI.9)$$

urmînd metoda uzuală. În timpul procesului de cristalizare încălcirea macromoleculelor va conduce la o nucleare multiplă în lamele diferite și va provoca o distribuie largă a lamelor ca și imperfecțiuni pe straturile interfaciale.

VI.3.3.7. Domeniul de topire

Membrii unei serii polimere omoloage prezintă o comportare foarte diferită dacă se compară domeniile lor de topire. Am ales exemplul polietilenelor care au fost studiate aprofundat de Fatou și Mandelkern [32]. Curbele lor sînt reproduse în fig. VI.8 în care cifrele de pe curbe reprezintă masa moleculară.

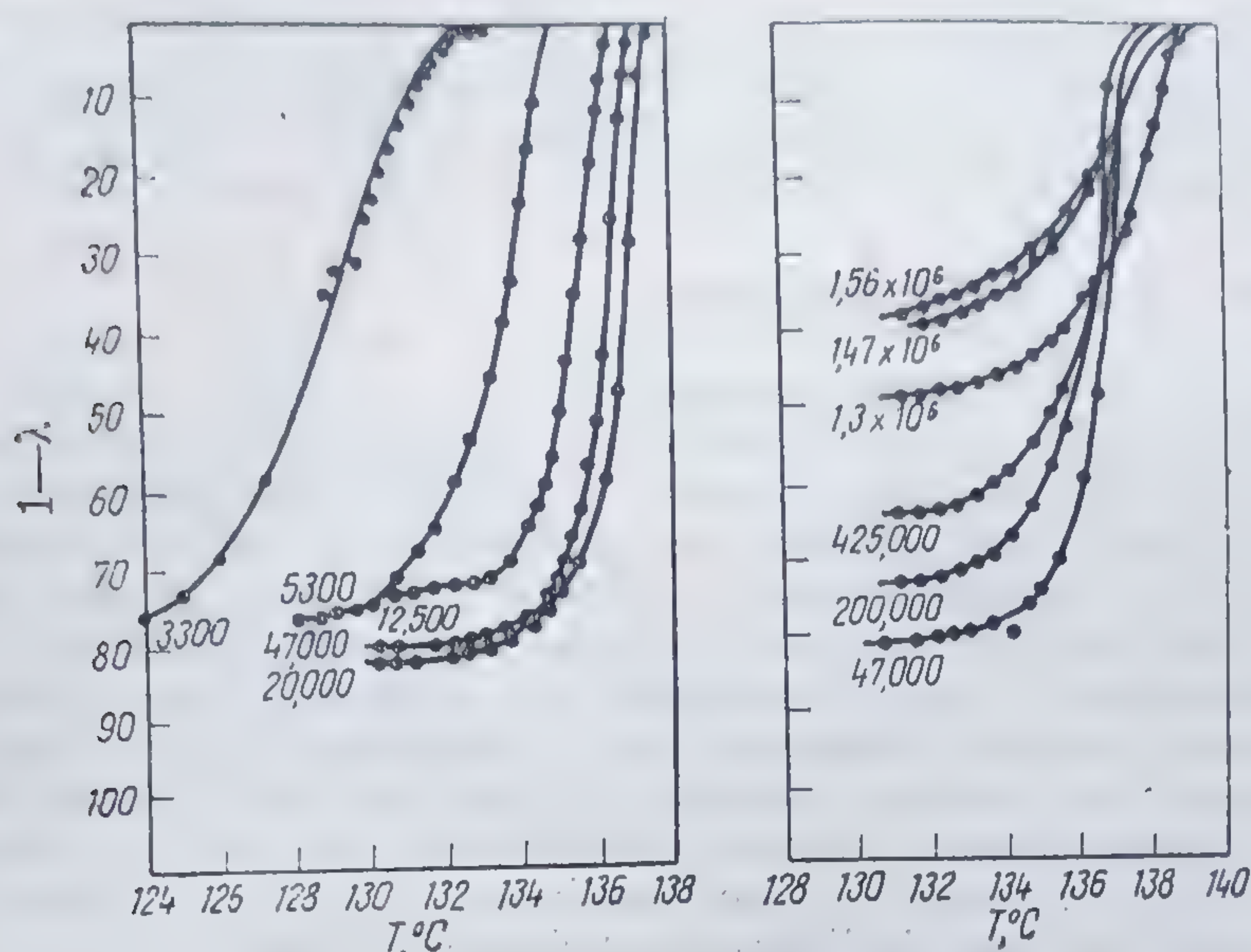


Fig. VI.8. Reprezentarea gradului de cristalinitate $1-\lambda$ (după cristalizare la temperatură ridicată) ca o funcție de temperatură pentru polietilene de diferite mase moleculare (Fatou și Mandelkern).

Primii membri ai seriilor sînt micromoleculele (în cazul de față parafinele), și se topesc strict izotermic dacă mai cristalizează încă în sistemul cu capete împerecheate. Cînd începe desfacerea și ciliile ies în afară de lamele, începe influența lungimii finite a catenei (3 000 în fig. VI.8) și domeniul de topire larg poate fi atribuit schimbării concentrației capetelor catenelor, pînă cînd se atinge o greutate moleculară la care lungimea cristalelor reprezintă o porțiune importantă din lungimea întinsă a moleculei și concentrația capetelor catenelor este suficient de redusă pentru a împiedica o acțiune de tip solvent.

Aceste catene au un domeniu de topire relativ îngust, dacă în timpul procesului de cristalizare au prevalat condiții de echilibru (masa moleculară în seria polietilenelor variind între 10 000—40 000). Macromoleculele foarte lungi, cristalizate din topitură la presiune normală, prezintă de obicei o creștere restrînsă a cristalelor în direcția catenei și cutează. Punctele lor de topire pot fi de asemeni calculate cu ajutorul formulei lui Flory pentru energia liberă de topire [33, 31] obținem:

$$T = T_m^0 - \{1 - (T_m^0 / \Delta H_u) R [\ln D/l + (1/l) \ln (x-l+1) x(1/l)]\}^{-1} \quad (\text{VI.10})$$

în care $D = \exp(-2\sigma_e/RT)$.

Rezultatul cutării este nu numai scăderea punctului de topire, ci și un domeniu de topire, datorită distribuirii largi a grosimii lamelor l . Ecuația VI.10 exprimă de asemenea influența lungimii finite a catenei, care în cazul catenelor infinite ar putea fi înlocuită prin ecuația VI.9.

VI.3.3.8. Topirea și recristalizarea

Indiferent dacă acceptăm pentru un moment teoria nucleării tri sau bidimensională pentru catena infinită sau pentru cea finită, avem în ambele cazuri condiția unei dependențe a lungimii l a nucleului, de temperatura de cristalizare. De aceea se pune problema stabilității termodinamice a unei substanțe macromoleculare cristaline, ținută la o temperatură peste cea de cristalizare, dar sub punctul de topire. În 1962 Fischer și Schmidt [34] au arătat pentru mostre de cristale individuale dintr-o soluție diluată și pentru bloc-polimeri, o creștere a lui l în raport cu durata de staționare la temperatură mai ridicată. Alți autori, au analizat mai aprofundat această problemă. A fost derivată o formulă [35, 36 și 37] care prezintă dependența de timp a îngroșării lamelor, pe baza ipotezei că este un proces controlat de nucleare, cu energia liberă de nucleare $\Delta\Phi^* = lC$, în care C include raportul între energiile de suprafață și excesul de lungime a nucleului nou, care iese din vechea suprafață cutată. Viteza de îngroșare poate fi exprimată prin $dl/dt = A \exp. (-lC/kT)$, care prin integrare poate fi aproximată prin $l \cong l_0^* + B \lg (t - t_0)/\tau_0$ în care $t - t_0$ este durata de existență a cristalului și τ_0 este momentul în care grosimea lamelei începe să crească liniar cu logaritmul vârstei lor.

Influența unui proces de îngroșare asupra proprietăților fibrei nu a fost încă complet explicată. Totuși după ideile lui Kobayaschi asupra topirii cu cutare în timpul procesului de etirare a fibrei, îngroșarea lamelor nu pare să fie un fenomen dorit, căci acționează pentru a mări rezistența.

VI.3.4. Topirea cristalelor în solvenți (dizolvare)

Topirea cristalelor poate avea loc într-un solvent. Procesul este denumit dizolvare. Topirea într-un solvent se produce pe o interfață a cristalului la fel ca topirea unui cristal în bloc [38]. S-au făcut măsurători de viteză de dizolvare a succinatului de polietilenă cristalizat într-un domeniu complet de temperaturi de cristalizare, adică de la punctul de topire peste temperatura de cristalizare până la temperaturile la care procesul de cristalizare este nemăsurabil de încet. Ei au stabilit că curbele reprezentând viteza de dizolvare raportată la temperatura de cristalizare și viteza de cristalizare raportată la temperatură, se aseamănă între ele prin faptul că amândouă prezintă un maximum larg. Acest fapt este surprinzător, căci

gradul de cristalinitate al acestei substanțe crește aproape cu temperatura de cristalizare și ar putea conduce la ipoteza că partea amorfă servește ca material prin care solventul poate pătrunde în matricea cristalină pentru a-și începe activitatea de topire. Această ipoteză este desigur corectă, viteza de pătrundere este determinată însă nu numai de cantitatea de material amorf ci totodată și de structura sa.

Deoarece, o fază bloc sau cristale individuale, obținute din soluție sînt cristalizate sub formă de lamele, se pune problema unde începe topirea. Ea începe la suprafața „buclei“, căci ridicarea temperaturii face mișcarea termică a buclelor sau cililor să se mărească în așa măsură încît să poată scoate cristalele vecine din pozițiile lor în rețele, îndată ce mișcările lor de torsiune-răsucire au căpătat suficientă energie pentru a învinge coeziunea rețelei. Cînd un solvent a umflat această suprafață, cili și nucleele ating o libertate de mișcare aproape ca într-un lichid [39]. Măsurătorile de dizolvare influențează în mod clar problema deschisă a structurii părții amorfe a polimerilor parțial cristalini. Se poate trage concluzia, cu un anumit grad de siguranță, că zonele amorfe din materialul cristalin care au cristalizat din partea stîngă a maximului de cristalizare, se compun din zone dezorientate între multiple catene nucleate. În ele solventul pătrunde cu greu și cînd sînt umflate au o libertate de mișcare foarte limitată, datorită rețiculării intercristaline, viteza de dizolvare este redusă. Ea crește odată cu creșterea vitezei de cristalizare, atingînd o valoare maximă la materialul cristalizat rapid. Acesta conține probabil un amestec de cristale care implică un grad redus de ordonare (probabil modulul lui Flory). Tensiunea ridicată în domeniile cutelor tinde să se relaxeze cînd ele se umflă, separînd astfel părțile cristaline. Cristalele obținute prin cristalizare înceată (din dreapta maximului de cristalizare) conțin mai puține imperfecțiuni, împreună cu o suprafață ordonată a buclei, din care ies în afară cili scurți. Buclele sînt foarte scurte și au o capacitate redusă de dizolvare cînd sînt pure sau umflate cu solvent. Cristalele perfecte sînt aproape complet insolubile și se dizolvă numai la punctul de topire al substanței.

VI.3.5. *Determinarea punctelor de topire ale polimerilor*

Punctele de topire ale polimerilor se determină în general prin metode optice. Acestea sînt aplicabile și la substanțele micromoleculare, însoțite de obicei de măsurători de volum, pentru a avea o imagine a domeniului de topire. Figura VI.8 prezintă curbele de topire (gradul de cristalizare raportat la temperatură), la polietilene cu lungimea crescîndă a catenei. Temperatura la care dispar ultimele urme de cristalinitate este considerată de obicei punctul de topire. Dependența grosimii lamelor cristaline de tem-

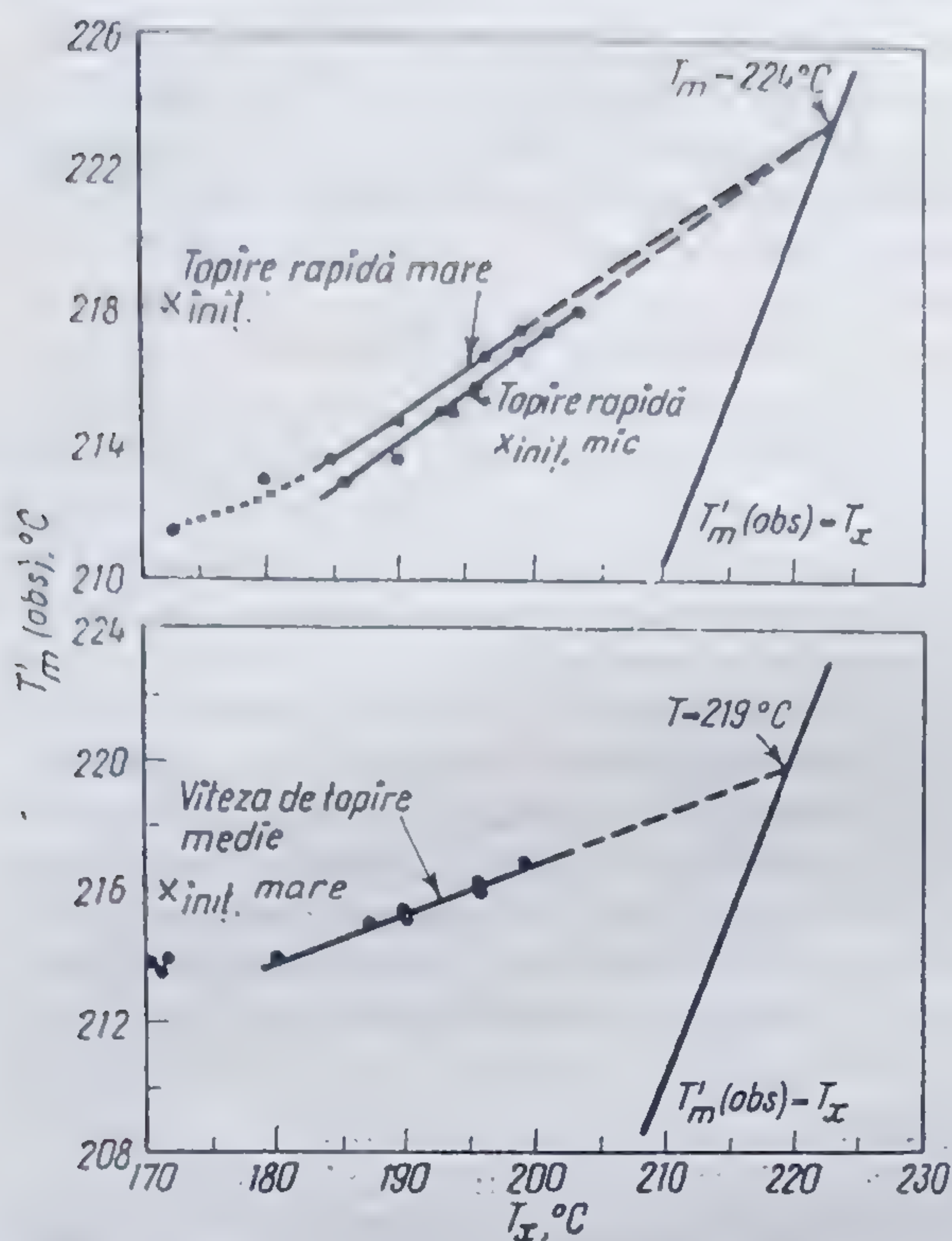


Fig. VI.9. Curbele temperaturii de topire, T_m (obs.), raportate la temperaturi de cristalinizare T_x , pentru policlorotrifluoretilenă — Ftorlon (Hoffman și Weeks, 1962).

peratura de cristalizare creează dificultăți suplimentare la experimentare. Când nu se ține seama suficient de acest fapt, datele privind punctul de topire sînt supuse la erori care pot ajunge pînă la 20 °C. De aceea Hoffman și Weeks [40] au elaborat o metodă pentru extrapola-rea valorilor punctului de topire, care permite aprecierea punctului de topire „de echilibru”. Fig. VI.9 prezintă detalii asupra metodei, ca substanță studiată fiind policlorotrifluoretilena. În ambele aspecte, curba din stînga (s) leagă punctele de topire observate, în timp ce curba din dreapta reprezintă curba T_m (obs.) = T_x (cristalizare). Punctul lor de intersecție este apreciat ca punctul de topire la echilibru.

VI.3.6. Dependența dintre structura cristalului și a lichidului

Este foarte greu să se deducă poziția punctului de topire din relația termodinamică

$$T_m = \Delta H / \Delta S$$

în care ΔH este entalpia și ΔS diferența de entropie între starea cristalină și lichidă. Aceste cantități se referă de obicei la unitățile chimice care se repetă, în cazul polimerilor. Nu pare justificată părerea că ΔH și ΔS sînt factori independenți care determină punctul de topire. Segmentele de polimer, într-o zonă cristalină, au început deja o mișcare de vibrație torsională, într-un domeniu de temperatură sub punctul de topire și la punctul de topire această mișcare se transformă într-o mișcare de răsucire, fără nici o restricție asupra orientării axei torsiunii.

Încercînd să se împartă polimerii în clase, pe baza comportării lor la topire și ținînd seamă de dezavantajele simplificării la exces, se pot compara rețelele lor cristaline și lichide la punctul de topire. În cazurile extreme, care sînt ușor de discutat, avem două clase de polimeri, una în care rețelele cristaline și lichide se aseamănă între ele și cealaltă în care se deosebesc. Primul caz, al rețelei similare în ambele faze, prezintă în mod necesar o entropie de topire redusă și relația menționată mai sus indică un punct de topire ridicat.

Asemănarea rețelelor poate fi de asemeni împărțită în două clase de polimeri. În prima clasă, asemănarea se datorește unei apropieri încete a rețelei cristaline de lichid, care se produce prin transformările rețelei. Pe această bază, punctul de topire al polimerilor crește, odată cu gradul de asemănare, cristal-lichid. Acesta este cazul poli-izobutenei : de la 106,5 °C pentru rețeaua ortorombică, la 124 °C pentru cea tetragonală și 135,5 °C pentru cea hexagonală, care permite vibrații torsionale limitate. Căldurile de topire ale celor trei polimeri sînt aproape identice [1500 cal/mol]. Această posibilitate de a se apropia de similaritatea rețea cristal-lichid treptat, continuu sau prin transformări cristaline pare să fie principala cauză a modificării punctului de topire a membrilor impari și pari ai unei serii polimere omoloage. Polimerii cu puncte de topire mai coborîte sînt cei în care „rezistența rotațională” este cea mai mică [41]. Un punct de topire ridicat, chiar la clase de polimeri cu forțe polare mari, pare să predominie cînd dimensiunile rețelei permit o modificare structurală prin care, părți ale entropiei de topire, de obicei ridicate, pot fi anticipate prin transformări (treptate sau discontinue) în starea cristalină.

A doua clasă de polimeri, cu similaritate a rețelelor în fază cristalină și lichidă, au catene care nu se încolăcesc foarte mult în stare topită sau chiar în soluție și de aceea nu pot suferi modificări mai mari de conformație în timpul procesului de topire. Ca urmare, substanța poate „evita topirea” pînă la temperaturi ridicate.

O diferență mare între conformația unei unități de rețea cristalină și „rețeaua lichidă” corespunzătoare, se traduce printr-o valoare ridicată a entropiei de topire.

VI.4. Tranziția sticloasă și formarea fibrei

Fibrele produse din structuri atactice nu pot fi formate în timpuri infinite de lungi, într-un proces de filare industrial. De aceea, energia de tensionare sticloasă caracterizează în mod necesar starea lor sticloasă și indirect proprietățile lor mecanice care sînt anulate de proprietățile fibrelor cristaline. Ținînd seama că fibrele cristaline conțin o proporție relativ mare de „structuri sticloase”, includerea energiei de tensionare a sticlei ar putea contribui la proprietățile mecanice ale fibrelor. În prezent, se știe prea puțin încă în această problemă.

VI.5. Aspecte fundamentale ale filării uscate din soluție

Filarea uscată, deși este procedeul cel mai vechi de fabricare a fibrelor chimice, mai este încă folosită pentru producerea unor fibre sintetice moderne [42]. Ea constă în principiu din extruderea prin orificiile fine ale unei filiere, a unei soluții de filare din care solventul este îndepărtat prin evaporare într-un curent de gaz potrivit. Caloriile necesare pentru a compensa căldura latentă de evaporare sînt furnizate fie prin încălzirea soluției de filare, fie a curentului de gaz, de cele mai multe ori a amîndurora. Desigur că, pentru un asemenea procedeu este avantajos să se aleagă un solvent cu punct de fierbere scăzut și cu căldură latentă de evaporare coborîtă, astfel încît să fie posibil să se evite temperaturile ridicate și în același timp să se reducă alimentarea cu căldură.

Din același motiv, se recomandă folosirea unei soluții de filare, pe cît posibil concentrată, ținînd seama de solubilitatea și viscozitatea polimerului.

Mult timp s-a crezut, că un bun solvent pentru filarea uscată trebuie să aibă punctul de fierbere sub 80 °C. În prezent, este un lucru obișnuit să se lucreze la filarea uscată cu solvenți ca dimetilformamida (DMF) care fierbe la 153 °C.

Anumite tipuri de fire elastomere cunoscute sub denumirea de Spandex, sînt de asemenea filate, prin procedeul uscat, folosind DMF ca solvent. Fără îndoială că folosirea unor mari cantități de solvenți volatili, care trebuie evaporați și recuperați, pune probleme de pericol de explozie și de toxicitate. În această privință, filarea uscată implică investiții mai costisitoare. Totuși, în numeroase cazuri balanța generală este favorabilă, ținînd seama de vitezele de filare ridicate care se aplică la filarea uscată (de la 1 000—1 500 m/min).

Comparînd filarea umedă cu filarea uscată părerea generală este că aceasta din urmă este mai potrivită pentru firele filamentare continue, iar filarea umedă pentru firele din fibre scurte. În comparație cu filarea din topitură, filarea uscată este mai indicată pentru polimerii care nu au punct de topire bine definit și pentru cei care prezintă tendință de decolorare prin încălzire. Desigur că condiția de bază este găsirea unui solvent bun, relativ volatil și nu prea costisitor.

Înainte de a încheia această discuție introductivă, vom menționa un procedeu original elaborat de cercetătorii japonezi și cunoscut sub denumirea „filarea din semitopitură” care se bazează pe umflarea prealabilă a granulelor de polimer într-un solvent de filare și topirea lor chiar înainte, într-un mod similar cu filarea din topitură. Filamentele extruse sînt solidificate prin răcire și apoi uscate și etirate. Acest procedeu a fost elaborat inițial pentru filarea alcoolului polivinilic [43]. După ce am descris principiile generale care stau la baza procesului de filare uscată, vom examina

fiecare fază : prepararea soluției de filare, extruderea, filarea și etirarea. În fiecare din aceste faze vom încerca să prezentăm principiile fundamentale aplicabile în general la fiecare tip de polimer filat, cu referință la anumite cazuri speciale.

În timpul primelor trei faze, adică în prezența solventului de filare, trebuie luate toate precauțiile necesare legate de inflamabilitate, explozivitate și toxicitate. Trebuie instalată ventilația necesară și trebuie folosite toate mijloacele pentru a evita orice scânteele, inclusiv încărcarea cu electricitate statică [16].

VI.5.1. Prepararea soluției de filare

VI.5.1.1. Dizolvarea

S-au făcut numeroase încercări pentru a produce polimerul direct în solventul de filare. S-au obținut anumite rezultate valoroase în acest mod, la filarea umedă a anumitor fibre sintetice, de exemplu acrilice și modacrilice. Până în prezent rezultatele nu au fost prea satisfăcătoare în cazul filării uscate, datorită concentrațiilor ridicate necesare pentru soluția de filare.

De aceea polimerul uscat este dizolvat în solventul ales (sau amestecul de solvenți) utilizând amestecătoare și malaxoare obișnuite. Deșeurile de filamente pot fi reutilizate, după o curățire potrivită. În cazul fibrelor de acetat și triacetat și a clorofibrelor, dizolvarea are loc la o temperatură moderată, obținută în general prin transmiterea în soluția de filare a energiei mecanice de amestecare. S-a observat că în cazul triacetatului ar fi avantajos să se dizolve la temperatură scăzută și de aceea să se răcească amestecătorul [44]. În cazul polimerilor acrilici și a alcoolului polivinilic, dizolvarea propriu-zisă se face numai la cald și trebuie folosite temperaturi de circa 80—100 °C. Ținând seama că polimerii acrilici au tendință de îngălbenire, este necesar să se reducă pe cât posibil durata și temperatura de încălzire, eventual să se lucreze sub presiune de gaz inert. Cu toate progresele realizate în construcția amestecătoarelor sau malaxoarelor, se întâmplă adesea ca polimerul fin divizat, în momentul când este introdus în solvent, să se aglomereze în bulgări și astfel obținerea unei soluții de filare complet dizolvată și omogenă devine o operație dificilă și de lungă durată. De aceea, se recomandă în numeroase cazuri să se introducă polimerul într-un solvent răcit, evitându-se astfel acest inconvenient și să se dizolve prin încălzire ulterioară (fie prin căldura rezultată în urma amestecării, fie prin încălzire exterioară). Dizolvarea deșeurilor de filamente se face ținând seama de tipul lor și de instalația folosită, sau amestecate cu polimerul nou sau într-un recipient separat, în care soluțiile de filare sînt amestecate ulterior. Se recomandă metoda cu recipientul separat în cazul când durata de dizolvare este mai lungă pentru deșeuri decît pentru polimerul nou.

VI.5.1.2. Adaosurile

Soluția de filare nu se compune totdeauna numai din polimer și solvent. Numeroase substanțe pot fi prezente fie ca impurități inevitabile fie ca adaosuri dorite. Printre impuritățile inevitabile trebuie menționată apa. Majoritatea polimerilor și a solvenților au o retenție de apă mică, dar nu neglijabilă, când sînt depozitați în atmosfera normală din întreprindere. Ar fi foarte greu și costisitor să se lucreze în stare anhidră. Deoarece numeroase proprietăți fizice ale soluției de filare variază mult datorită unor diferențe foarte mici de conținut de apă, se recomandă ca acesta să fie controlat, soluția cea mai bună fiind să se regleze procentul de apă ceva mai mare decît cel corespunzînd retenției normale de apă a polimerului și solventului. În anumite cazuri, este utilă o cantitate suplimentară de apă, de exemplu în cazul acetatului. Pentru un conținut de apă de 4—5% soluția de acetat în acetonă prezintă un minimum de vîscozitate, ușurînd dizolvarea și reglarea soluției de filare. Se pot adăuga diferite produse, după dorință. Cel mai frecvent folosit este bioxidul de titan ca matisant (0,5—2%). Se adaugă adesea pigmenți colorați sau coloranți solubili, pentru a obține fire vopsite în masă. Încă din 1927 Rhodiaceta oferea fire de acetat vopsite în masă în trei culori : negru, brun și bleumarin. În prezent, toți producătorii de acetat și majoritatea producătorilor de fibre sintetice livrează o gamă variată de fire vopsite în masă. Introducerea coloranților solubili nu comportă nici o dificultate. În cazul pigmentilor, este esențial un grad de dispersie foarte fin și uniform pentru a obține nuanțe uniforme, pentru funcționarea în bune condiții a mașinii de filat și pentru ca firul rezultat să prezinte proprietățile mecanice dorite. În multe cazuri este avantajos să se utilizeze pigmenți predispersați, care sînt livrați într-un înveliș de polimer. Pot fi de asemenea adăugați produși de ignifugare (ca anumiți derivați organici de fosfor sau alți modificatori). Uneori se introduc produși care ușurează filtrarea (ca pulbere de silice sau celuloză în pulbere). Adăugarea produșilor auxiliari de filare, frecventă în procedeul umed, nu pare să fie utilă în procedeul de filare uscată.

VI.5.1.3. Concentrația

Avînd în vedere costul recuperării solventului, este avantajos să se lucreze cu o soluție de filare concentrată. Totuși concentrația este limitată de trei considerente :

- este greu de realizat o dizolvare completă într-o soluție de filare foarte concentrată ;
- o soluție cu vîscozitate foarte mare impune o presiune de extrudare ridicată ;
- peste o anumită concentrație proprietățile reologice ale soluției de filare nu mai sînt satisfăcătoare și gelul extrudat nu mai este suficient de

coerent pentru a permite etirarea, ca rezultat, ruperile de filamente devin prea frecvente.

Ținând seama de polimerii și solvenții folosiți, concentrația soluției la filarea uscată variază între 15—45%. De exemplu, soluția de acetat de celuloză are circa 25% și de triacetat 18—20%. Literatura indică 25% pentru poliacrilo-nitril [45], 30% pentru policlorură de vinil [46] și 45% pentru policlorură de vinil perclorurată [47]. Concentrația optimă a soluției de filare depinde și de condițiile de uscare aplicate în celula de filare. Soluțiile cu asemenea concentrații sînt foarte vîscoase, dar este greu de caracterizat o soluție de filare pe baza viscozității. Valorile de viscozitate din literatură nu sînt comparabile între ele, căci depind în mare măsură de temperatura la care se face determinarea, cît și de natura dispozitivului folosit. Toate soluțiile de filare posedă o structură reologică foarte importantă, care dă valori de viscozitate variind cu proporția de destructurare pe care o exercită aparatul de măsurare. De exemplu, valorile viscozității obținute cu un aparat cu bilă căzătoare sau cu bilă rotitoare, nu sînt aceleași și pentru o soluție de filare de acetat avînd viscozitatea de aproximativ 600—1 000 poise ($1 P = 0,1 \text{ Ns/m}^2$) măsurată cu aparate de acest fel, se obține o viscozitate de numai cîteva poise pe un aparat cu acțiune intens distrugătoare, ca aparatul Ultraviscoson [48]. Prin urmare valorile viscozității sînt comparabile numai dacă sînt măsurate cu același aparat și la aceeași temperatură. În aceste condiții ele constituie un mijloc foarte eficient de control a producției.

VI. 5. 1. 4. Filtrarea

Pentru a realiza funcționarea în condiții satisfăcătoare a mașinii de filat, este de cea mai mare importanță să se extrudă o soluție de filare foarte omogenă și uniformă liberă de orice urme de polimer nedizolvat sau umflat, sau de impurități străine. Este o condiție esențială ca soluția de filare să fie bine filtrată, aceasta realizîndu-se cu filtre-presă de tip convențional. De obicei filtrarea se face la temperatură moderată pentru a micșora viscozitatea, și deci presiunea necesară. În anumite cazuri este necesar să se lucreze la temperatură mai ridicată pentru a evita gelificarea soluției de filare. În mod obișnuit, filtrele presă sînt grupate în baterii, cu ventilație specială pentru recuperarea vaporilor de solvent.

Se folosesc în general două sau trei filtrări succesive cu medii de filtrare (bumbac, hîrtie, țesături etc.) de finețe crescîndă. În multe cazuri se aplică o filtrare finală printr-un filtru-lumînare imediat înaintea dispozitivului de extrudare sau chiar în filieră. Pentru a controla eficacitatea filtrării, se pot folosi metode bazate pe efectul Tyndall. Uneori este util să se depoziteze sau să se dezaereze soluția înainte de filare, operație care se face sub vid.

VI.5.2. Filarea

Soluția de filare filtrată este alimentată la mașinile de filat prin țevi rezistente la coroziune, din oțel inoxidabil. De asemenea, se recomandă, pentru a favoriza alimentarea uniformă la fiece dispozitiv de extrudare, să se construiască țevi în circuit închis, care readuc excesul de soluție de filare alimentată în recipient. Dispozitivul de extrudare are două părți principale : capul de filare și filiera.

Capul de filare. Este suportul mecanic pe care este fixată filiera constituind regulatorul de temperatură al soluției extrudate. De aceea este de obicei un dispozitiv cu pereți dubli a cărui temperatură este reglată printr-un circuit de fluid cu apă, abur sau dowerm. Fig. VI.10 prezintă un tip de cap de filare.

Filiera. Presiunile de extrudare la filarea uscată nu permit utilizarea unor filiere foarte subțiri din metale maleabile, așa cum se folosesc pentru filarea umedă. Pe de altă parte distanța între orificiile individuale trebuie să fie mult mai mare, pentru a permite o uscare satisfăcătoare, fără lipirea filamentelor. În comparație cu filierele de la filarea umedă, ele trebuie să fie de dimensiuni mai mari pentru același număr de orificii. Mai este necesar să se folosească filiere mai groase, din metale relativ dure, ca nichel sau oțel inoxidabil. Grosimea filierelor pentru filarea uscată variază între 0,5—4,5 mm și anumite cazuri atinge chiar 15 mm. Orificiile

filierelor, cu diametrul numai de câteva sutimi de milimetru, sînt perforate printr-o combinație de ștanțare, perforare și sfredelire și uneori electrocoroziune. Principalele tipuri de secțiuni transversale de-a lungul axei sînt prezentate în fig. VI.11.

Secțiunile transversale sînt de obicei circulare. Pentru filamente cu forme speciale se recomandă o varietate de orificii cu diferite secțiuni transversale. Pentru aceeași secțiune

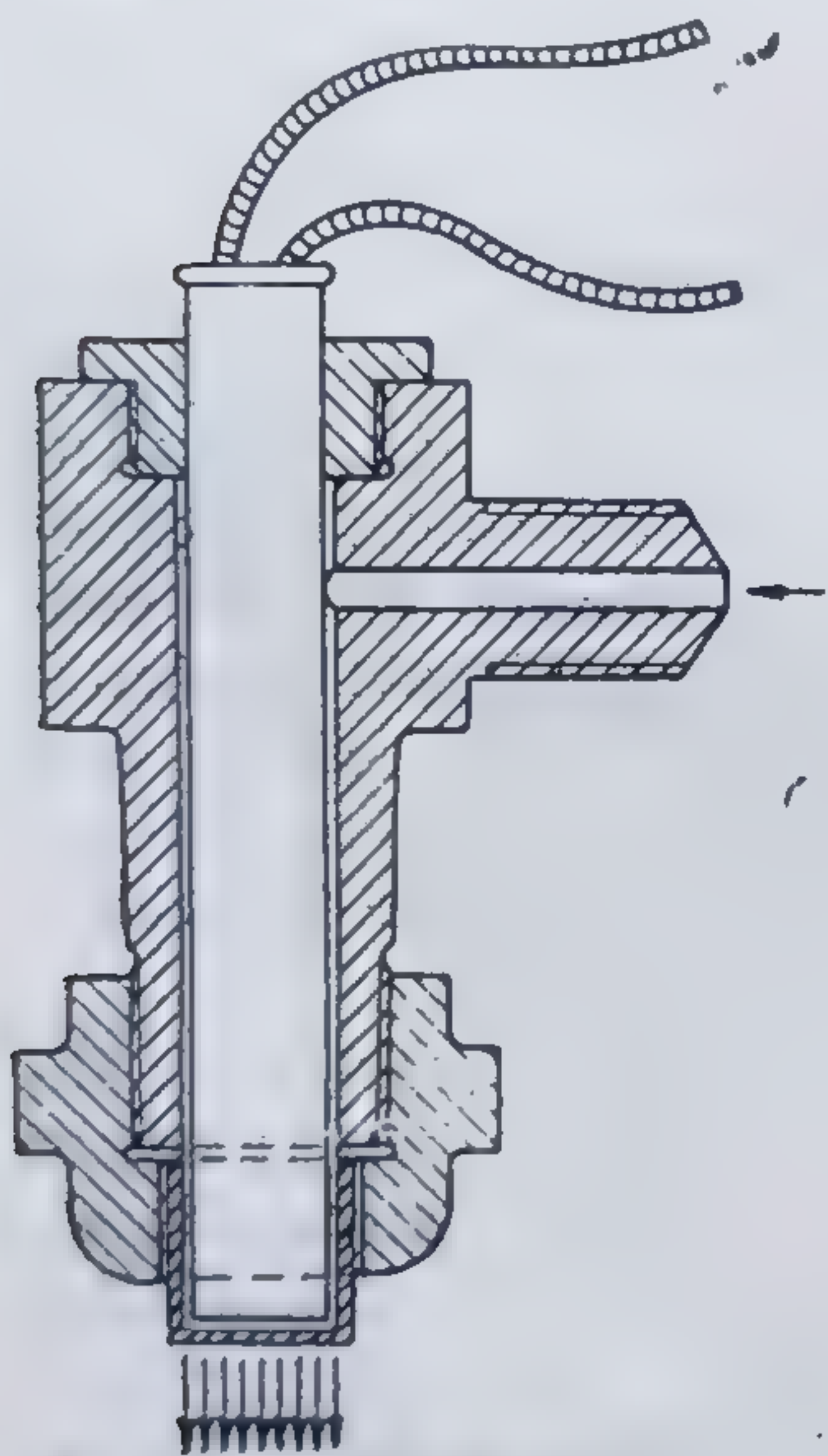


Fig. VI.10. Cap de filare.

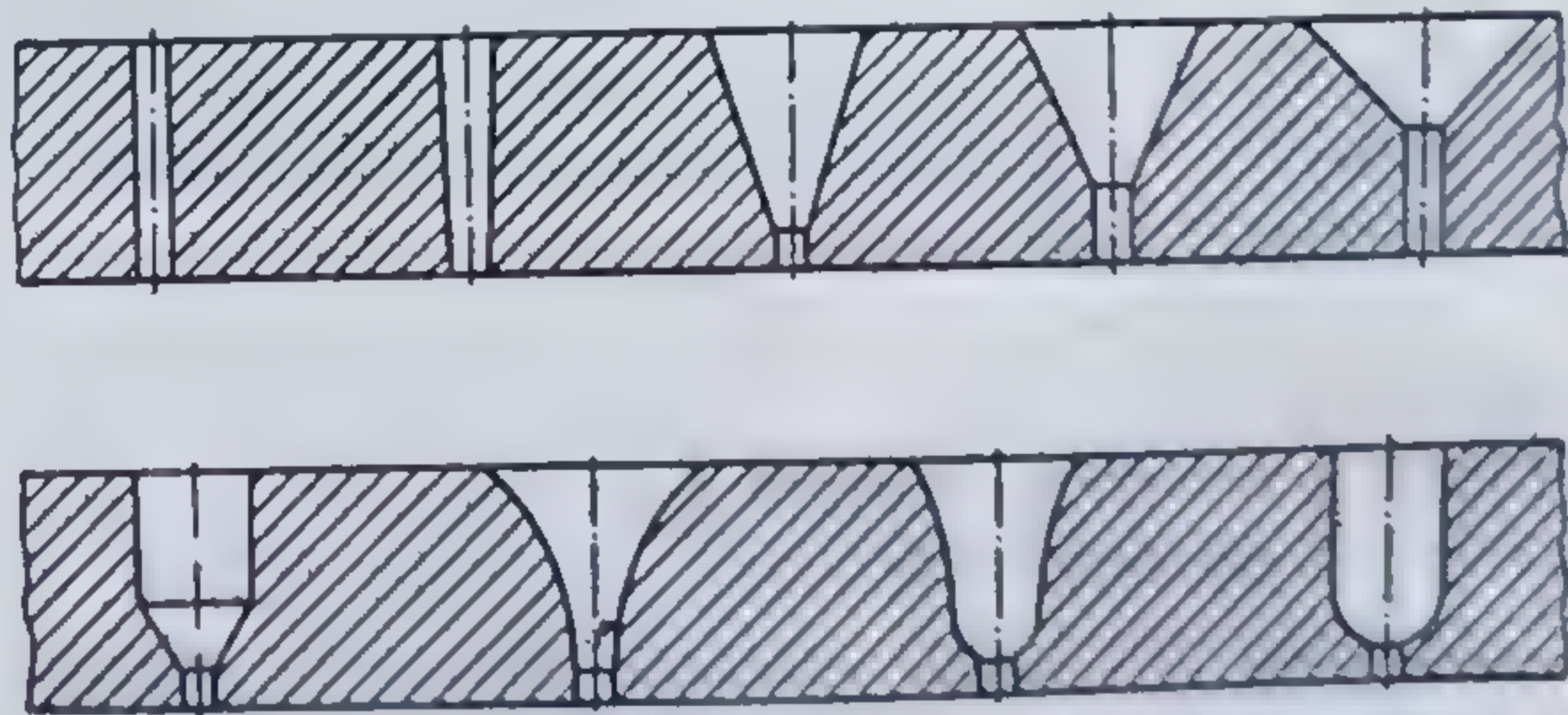


Fig. VI.11. Orificiile filierelor ; secțiuni de-a lungul axei.

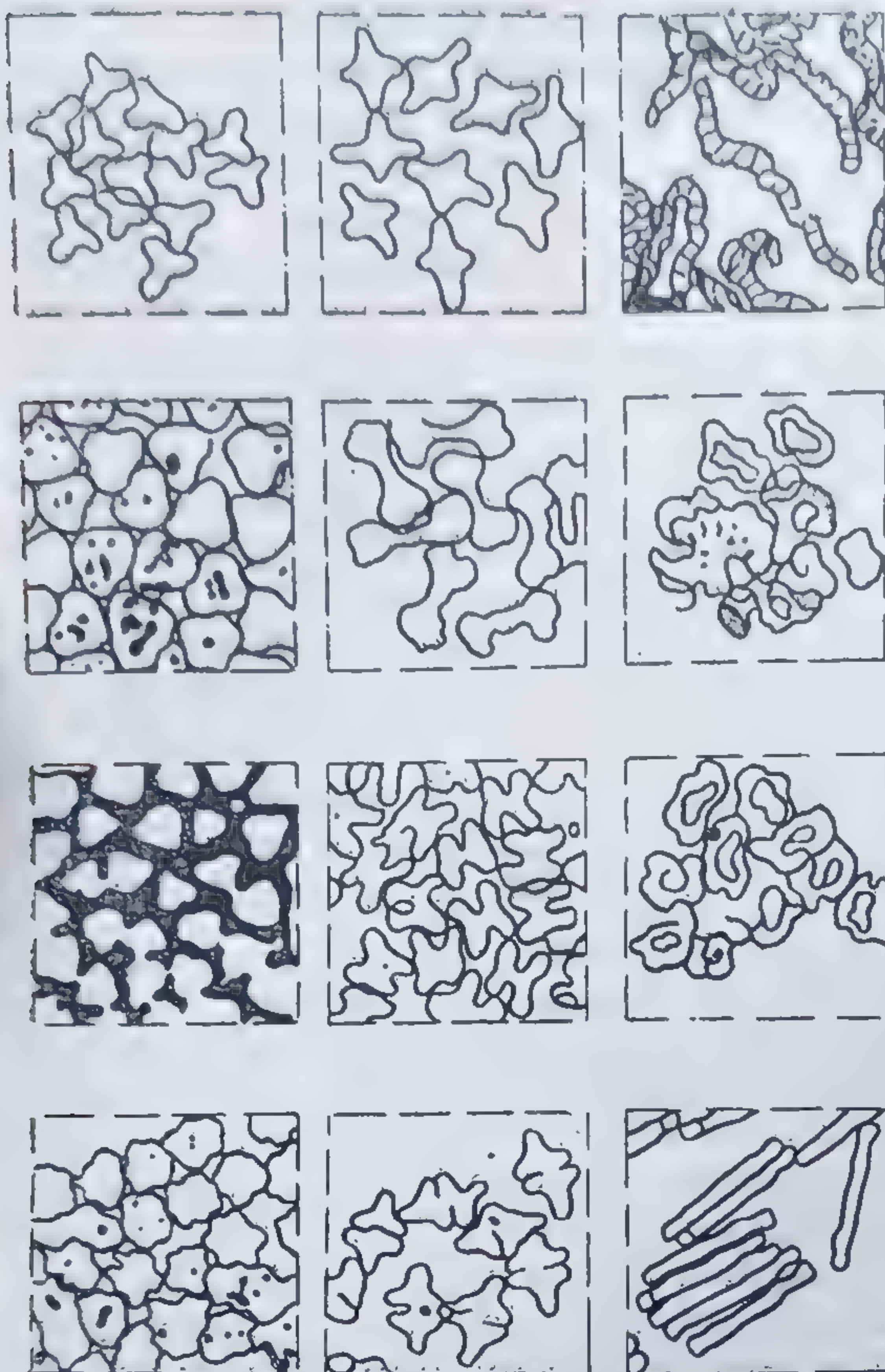


Fig. VI.12. Forme speciale de filamente.

a orificiului forma filamentului rezultat poate să varieze în raport cu solventul și cu condițiile de filare [49]. Fig. VI.12 prezintă formele care pot fi obținute la filarea uscată, cu diferite secțiuni ale orificiilor. Figura VI.13 arată o filieră în timpul funcționării, fixată printr-o mufă pe capul de filare.

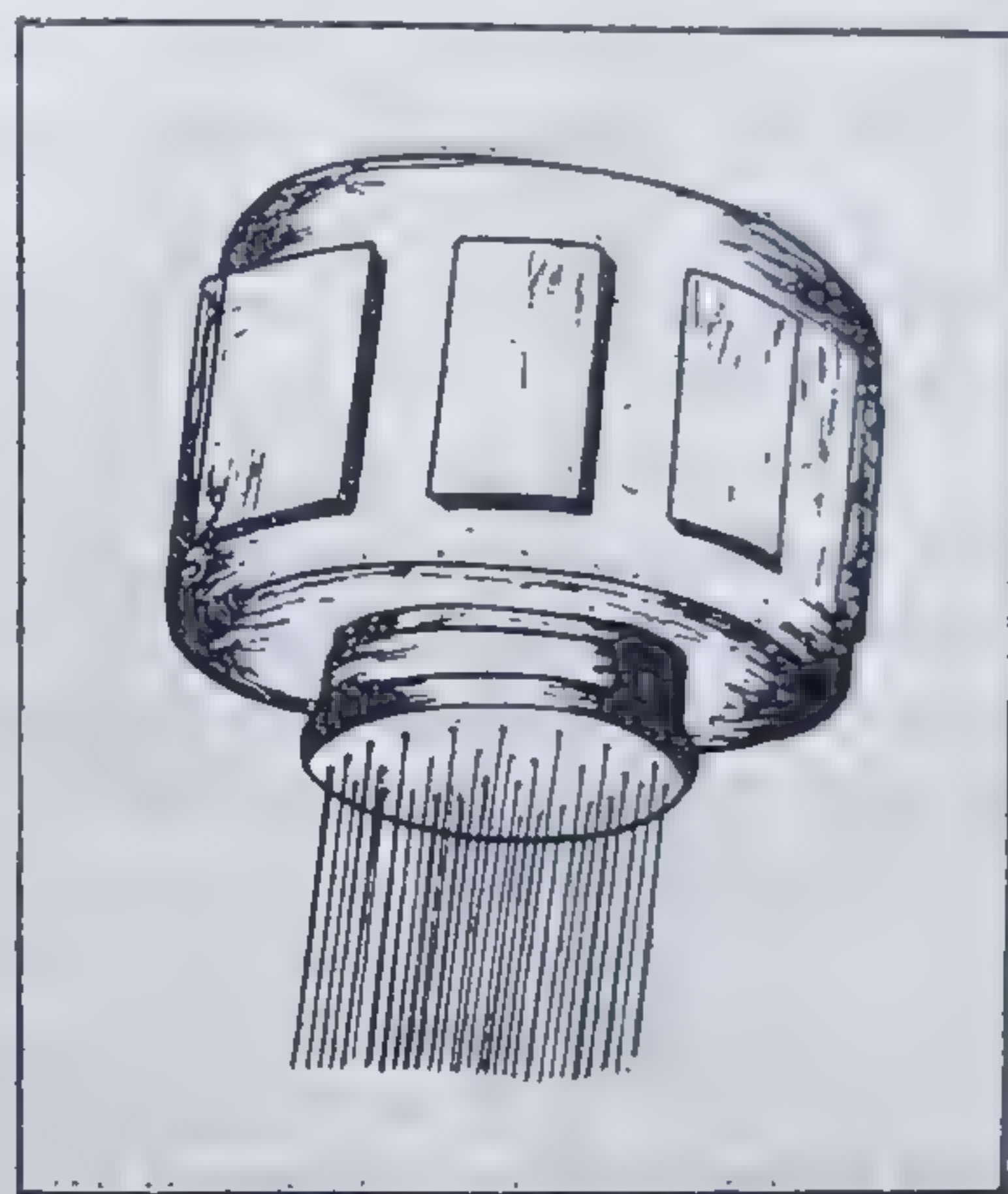


Fig. VI.13. Filieră fixată pe un cap de filare uscată.

unei cupole. În alte cazuri poate fi o placă relativ groasă din oțel inoxidabil [50].

În mod obișnuit extruderea se face în jos și se colectează filamentele prin gravitate. Soluția de filare este presată în filieră printr-o pompă volumetrică, a cărei viteză reglează titlul filat. Este de cea mai mare importanță ca toate orificiile să fie perfect curate și ca direcția soluției de filare și poziția orificiilor în filieră să fie calculată astfel încât presiunea reală de extrudere să fie exact aceeași la fiecare orificiu. În caz contrar, alimentarea soluției de filare va fi diferită de la un orificiu la altul și titlurile filamentelor se vor deosebi unele de altele. La limită, unele orificii vor debita o cantitate insuficientă de soluție de filare și se vor produce ruperi. Dacă viscozitatea soluției de filare măsurată, ar fi o valoare reală, ar fi de așteptat ca presiunea de extrudere, ținând seama de legea lui Poiseuille și

de secțiunea totală de extrudare, să fie în majoritatea cazurilor de câteva sute de bari. În realitate este considerabil mai mică, datorită structurii reologice a soluției de filare. Cu ajutorul unor dispozitive speciale, a fost posibil să se măsoare presiunea reală a soluției de filare la intrarea în orificiu și s-a constatat că ea corespunde substanțial cu calculele bazate pe legea lui Poisseuille, cu condiția să se folosească o valoare a viscozității care să corespundă unei soluții de filare corespunzătoare. Ca o consecință probabilă atât a structurii reologice cât și a anumitor proprietăți elastice ale soluției de filare, forma extrudată nu este cilindrică și se poate observa în imediata vecinătate a filierei, formarea unui bulb, al cărui volum este mai mult sau mai puțin important, în raport cu diametrul orificiilor, curgerea soluției de filare, viteza de filare etc. Se produc variații nu numai în ce privește dimensiunea maximă a bulbului, ci și în poziția sa. Fig. VI.14 prezintă trei cazuri diferite [51]. Se presupune că condițiile de formare a bulbului, care are loc la mai puțin de 0,1 mm distanță de filieră, pot avea o influență mare asupra rezultatelor filării.

Începutul procesului de extrudare impune o grijă deosebită. Partea inferioară a filierei este ștearsă de obicei cu o cârpă impregnată cu un lichid care nu este solvent pentru polimer, de exemplu apă sau glicerină [52].

Formele extrudate, constituite în cea mai mare parte dintr-un solvent mai mult sau mai puțin volatil, trebuie transformate în filamente uscate și solide, iar solventul trebuie recuperat. Operația de uscare se face în cutii verticale cunoscute sub denumirea de celule de filare în care se introduce un gaz încălzit pentru a evapora solventul. Majoritatea celulelor de filare sînt tuburi cilindrice cu pereți dubli, fiecare corespunzînd unui cap de filare, adică unei filiere și unui mănunchi de filamente. În anumite cazuri, pentru a mări producția, două sau chiar trei filiere pot fi montate pe același cap de filare, sau filamentele care ies dintr-o filieră pot fi împărțite în două mănunchiuri, fiecare înfășurat separat sub forma unui fir individual. La anumite mașini de filat, celula este o cutie verticală, dreptunghiulară, cu pereți dubli, avînd la partea de sus aliniată o baterie de capete de filare. Acest tip de mașină este mai puțin costisitor, dar prezintă anumite dez-

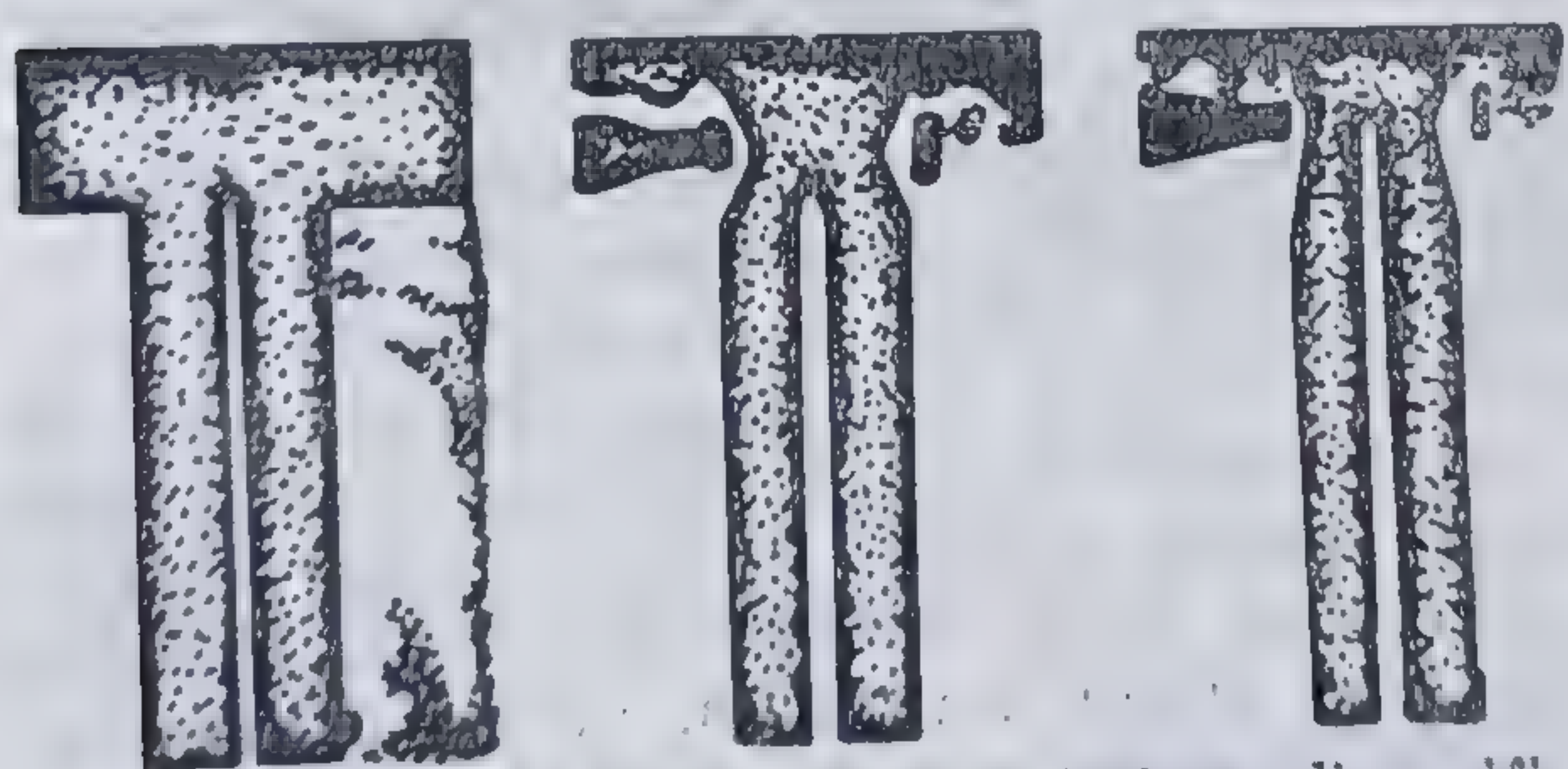


Fig. VI.14. Bulbi în filamente la ieșirea din orificiile filierelor. Partea de sus a fiecărei fotografii este reflectarea filamentului pe suprafața filierei.

avantaje. Unul este că de fiecare dată cînd trebuie făcută o reglare la una din cele patru sau șase filiere din cutie, deschiderea, necesară a aparatului deranjează condițiile de filare a tuturor celorlalte mănunchiuri de filamente. Nu este în intenția noastră să intrăm în amănunte și să discutăm aceste dispozitive, ci mai curînd să dăm

cititorului noțiuni generale privind principiile fundamentale aplicate. De aceea vom prezenta două dispozitive de filare principale: celula clasică, cu recuperarea separată a solventului și celula cu circuit închis, incluzând recuperarea solventului.

VI.5.2.1. Celula de filare clasică

În majoritatea cazurilor, celula de filare execută numai uscarea mănunchiului de filamente, iar recuperarea solventului se face în alt dispozitiv special. Fiecare din aceste două faze trebuie considerată separat.

Uscarea mănunchiului de filamente. Fig. VI.15 prezintă desenele unei celule de uscare tipică. Soluția de filare este introdusă în *a*, trece prin câmpul de filare *b*, încălzit prin circulația fluidului *e*, *f* și apoi prin filiera *g* fixată prin mufa *h*, formînd mănunchiul de filamente *i*. Încălzirea celulei se face prin mantaua *m*, cu un fluid care circulă din *k* în *l*. Gazul de uscare vine în *o*, iar ieșirea gazului plus vaporii de solvent se face în *n*. Mănunchiul de filamente iese în *p*, la partea de jos a unei piese conice care se deschide prin balamalele *r* pentru a permite filamentelor să se colecteze la pornire și se închide în *s*. Toate temperaturile sînt controlate prin termometrele *c*. Firul uscat este apoi înfășurat pe dispozitivul *u-z*.

În dispozitivul prezentat, gazul de uscare curge în aceeași direcție cu mănunchiul de filamente. Unele dispozitive lucrează cu curgerea gazului în contracurent, altele cu două sau mai multe intrări ale gazului de uscare, la diferite nivele ale celulei de uscare și în sfîrșit altele lucrează cu două sau mai multe ieșiri ale gazului încărcat cu vaporii de solvent. Chiar în cele mai bune condiții, firul înfășurat reține totdeauna cantități notabile de solvent, care se evaporă în cea mai mare parte în timpul depozitării ulterioare. Totuși o cantitate de solvent rezidual poate să rămînă definitiv în filamentele filate. Se pot folosi în acest caz metode analitice fine, de exemplu gaz cromatografia pentru a identifica solventul de filare, chiar în materialele textile din comerț. Viteza de uscare a gazului trebuie calculată cu multă grijă din cauza pericolelor de explozie. În nici un punct din celulă concentrația vaporilor de solvent nu trebuie să atingă limitele de explozie, cînd se folosește aerul ca gaz de uscare. Aceste limite sînt indicate în tabelul VI.2 pentru solvenții cei mai uzuali la filarea uscată.

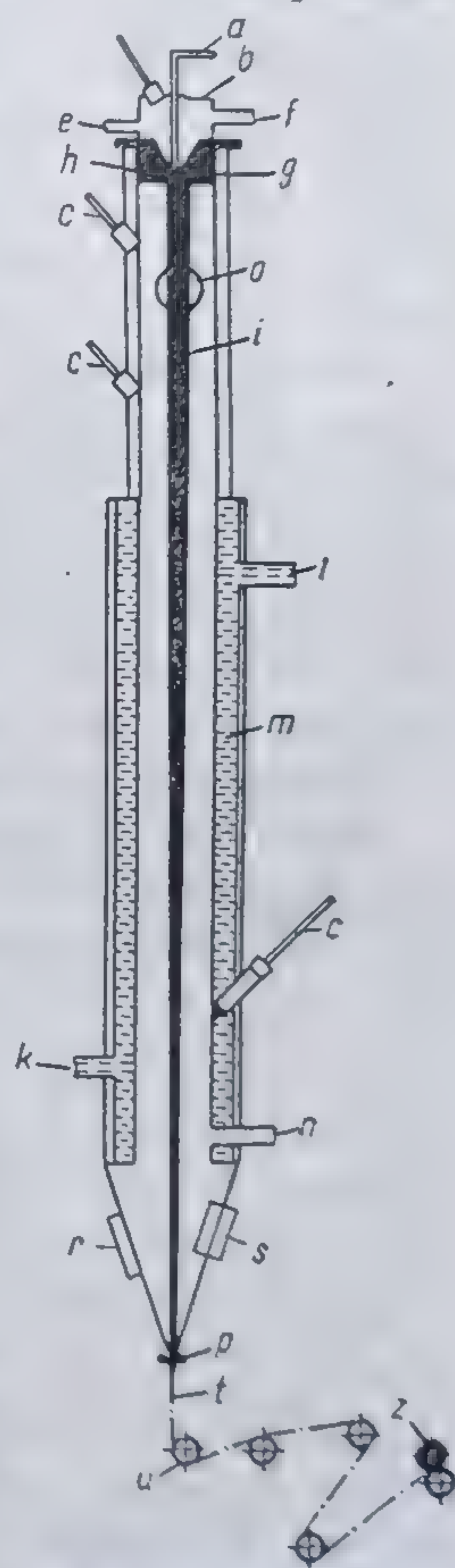


Fig. VI.15. Celulă clasică de filare uscată.

TABELUL VI.2

Limitele aproximative de explozie a unor solvenți folosiți în procedeul de filare uscată

Solventul	Limita de explozie, g/m ³	
	inferioară	superioară
Acetonă	52—60	300— 310
Sulfură de carbon	30—35	1 550—1 600
Acetonă-sulfură de carbon (1 : 1)	98,3	329,3
Dimetilformamidă	50—55	200—250

Depășirea limitei superioare face inevitabilă intrarea în domeniul de explozie. De aceea se recomandă a se rămâne sub limita inferioară, pentru a obține o diluare mare a vaporilor de solvent în gazul care iese. Chiar în aceste condiții, vaporii de solvent evaporat sînt inflamabili cînd vin în contact cu o flacără, un vîrf incandescent sau o scînteie. Deci fumatul trebuie interzis în toată instalația și reparațiile care implică sudarea trebuie făcute cu mare grijă, luîndu-se precauții speciale contra incendiului. În sfîrșit, mai trebuie luat în considerare pericolul datorit scînteilor electrostatice. Tonele de solvenți organici care trec prin conducte, împreună cu tonele de filamente, avînd constantă dielectrică ridicată, care alunecă pe conducătorii de fir cu viteză mare, creează condiții foarte favorabile pentru generarea unor cantități mari de electricitate statică. Cînd un muncitor deschide o celulă pentru a colecta mănunchiul de filamente, el poate provoca o scînteie electrostatică prin descărcarea materialului electrizat. Deși nu este foarte caldă, o scînteie de acest fel poate inflama vaporii de solvent. De aceea este necesar să se lege mașinile cu grijă la pămînt, iar muncitorii să poarte încălțăminte izolantă cu talpă de cauciuc.

Recuperarea solvenților. Toate gazele încărcate cu vapori de solvent, nu numai cele care ies din celula de filare, ci toate gazele care ies de la ventilația sălilor de preparare a soluției de filare, de filtrare și de filare, sînt colectate și alimentate la dispozitivele de recuperare, a căror funcționare trebuie să fie ireproșabilă, avînd în vedere diluția mare a vaporilor în gazele colectate, cît și cantitatea și prețul solvenților utilizați. Instalațiile de recuperare sînt foarte diferite și folosesc fie coloane cu barbotare, fie cărbune activ. De asemenea, se pot condensa vaporii de solvent prin răcire. Coloanele cu barbotare sînt umplute de obicei cu apă, atunci cînd solventul permite. Este interesant în cazul dimetilformamidei că în punctul de ieșire al coloanei umplute cu apă concentrația poate atinge 70—80% [53]. Se mai pot folosi și lichide organice cu punct de fierbere ridicat. Cărbunele activ încărcat cu solvent este tratat cu abur pentru a extrage solventul care este apoi colectat fie sub forma unei soluții apoase, fie prin decantare. Produsele recuperate, obținute prin barbotare, cu cărbune activ sau prin răcire, trebuie rectificate printr-o nouă distilare. Acest procedeu este cel mai ieftin cînd concentrația solventului este ridicată și căldura

latentă de evaporare a părții care trebuie distilată este redusă. Fără îndoială că sala de distilare impune o deosebită grijă în ce privește pericolul de aprindere și explozie.

Pierderile de solvent și deci costul producției, depind în mare măsură de colectarea și recuperarea vaporilor în toate punctele instalației. Totuși anumite pierderi rămân inevitabile. Se admite în general că într-o fabrică de fire acetat bine condusă, pierderile totale de acetonă nu trebuie să depășească 10—12% din greutatea firului condus.

VI. 5.2.2. Celula de filare cu circuit închis

Ideea de a recupera solventul de filare în imediata apropiere a punctului său de evaporare este desigur foarte atrăgătoare [54]. Costul și modul de lucru al acestor dispozitive au fost multă vreme un obstacol în calea dezvoltării lor tehnice. Cu 25 de ani în urmă a fost construit un dispozitiv interesant [55] care a intrat în prezent în practica industrială și care pare să aibă o aplicare generală la filarea uscată pentru diferiți polimeri și solvenți ca acetat (acetonă), clorofibre, (acetonă plus sulfură de carbon) și fibre acrilice (dimetilformamidă). Acest dispozitiv este prezentat în figura VI.16. Pe această figură 1 și 2 sînt similare cu celula de filare convențională cu manta de încălzire, deosebirea fiind că nu se trece un gaz cald prin ele. Circulația gazului care conține solventul se face în special prin fricțiunea filamentelor în mișcare cu mediul gazos, eventual ajutată printr-un efect termosifon. Țevile de răcire 3 și 4 au pereți dubli și sînt menținute la temperaturi scăzute (în general între 0 și 20 °C) și sînt montate sub celula de filare 2. Solventul se condensează în aceste părți și poate fi scos prin 5. Țeava cu pereți dubli 6 preîncălzește gazul care circulă și care nu este complet liber de solvent (depinzînd de temperaturile din 3 și 4 și de presiunea vaporilor de solvent la aceste temperaturi), înainte de a se reîntoarce la celula de filare 2. O fereastră 7 permite observarea filierei și firul uscat este extras așa cum se vede în figură, printr-o fantă între celula de filare și țeava de răcire 3.

La funcționarea unui asemenea dispozitiv, este important să nu existe pierderi de presiune la curgerea gazului datorită trecerilor înguste. Diametrul celulei și al țevelor nu trebuie să constituie o gîtuire și trebuie să fie suficient de mare pentru a permite de-

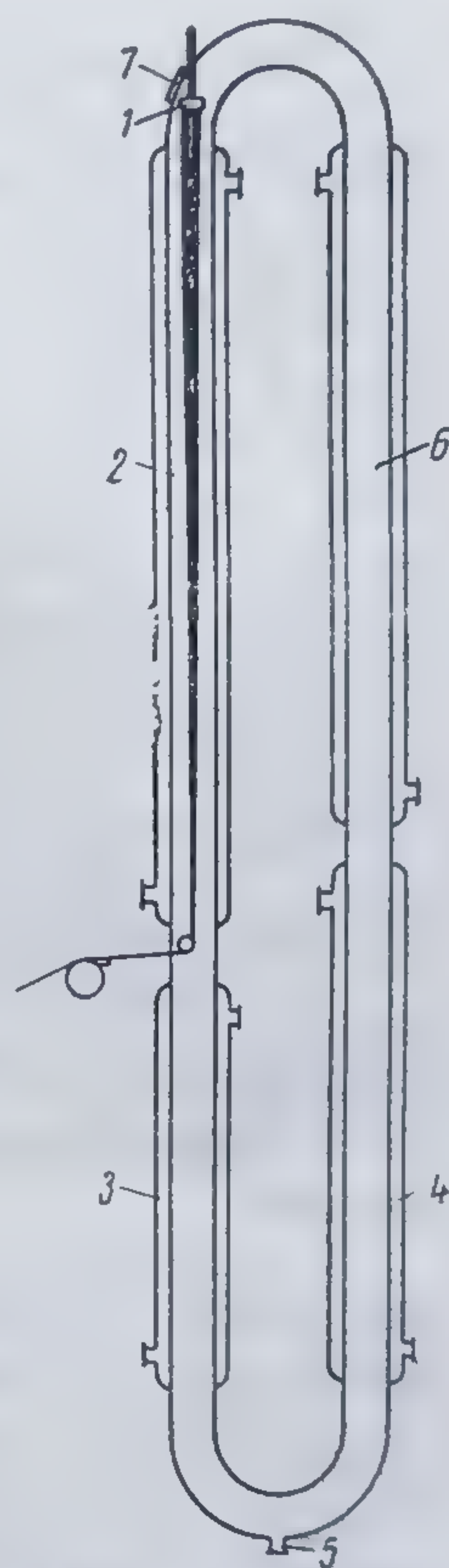


Fig. VI.16. Celula de filare uscată cu circuit închis :

1 — fillera; 2, 6 — zona de încălzire; 3 — ieșirea din celula de filare a fibrei; 4 — zona de răcire; 5 — recordul pentru evacuarea solvenților lichefiați.

latentă de evaporare a părții care trebuie distilată este redusă. Fără îndoială că sala de distilare impune o deosebită grijă în ce privește pericolul de aprindere și explozie.

Pierderile de solvent și deci costul producției, depind în mare măsură de colectarea și recuperarea vaporilor în toate punctele instalației. Totuși anumite pierderi rămân inevitabile. Se admite în general că într-o fabrică de fire acetat bine condusă, pierderile totale de acetonă nu trebuie să depășească 10—12% din greutatea firului condus.

VI. 5.2.2. Celula de filare cu circuit închis

Ideea de a recupera solventul de filare în imediata apropiere a punctului său de evaporare este desigur foarte atrăgătoare [54]. Costul și modul de lucru al acestor dispozitive au fost multă vreme un obstacol în calea dezvoltării lor tehnice. Cu 25 de ani în urmă a fost construit un dispozitiv interesant [55] care a intrat în prezent în practica industrială și care pare să aibă o aplicare generală la filarea uscată pentru diferiți polimeri și solvenți ca acetat (acetonă), clorofibre, (acetonă plus sulfură de carbon) și fibre acrilice (dimetilformamidă). Acest dispozitiv este prezentat în figura VI.16. Pe această figură 1 și 2 sînt similare cu celula de filare convențională cu manta de încălzire, deosebirea fiind că nu se trece un gaz cald prin ele. Circulația gazului care conține solventul se face în special prin fricțiunea filamentelor în mișcare cu mediul gazos, eventual ajutată printr-un efect termosifon. Țevile de răcire 3 și 4 au pereți dubli și sînt menținute la temperaturi scăzute (în general între 0 și 20 °C) și sînt montate sub celula de filare 2. Solventul se condensează în aceste părți și poate fi scos prin 5. Țeava cu pereți dubli 6 preîncălzește gazul care circulă și care nu este complet liber de solvent (depinzînd de temperaturile din 3 și 4 și de presiunea vaporilor de solvent la aceste temperaturi), înainte de a se reîntoarce la celula de filare 2. O fereastră 7 permite observarea filierei și firul uscat este extras așa cum se vede în figură, printr-o fantă între celula de filare și țeava de răcire 3.

La funcționarea unui asemenea dispozitiv, este important să nu existe pierderi de presiune la curgere gazului datorită trecerilor înguste. Diametrul celulei și al țevelor nu trebuie să constituie o gîtuire și trebuie să fie suficient de mare pentru a permite de-

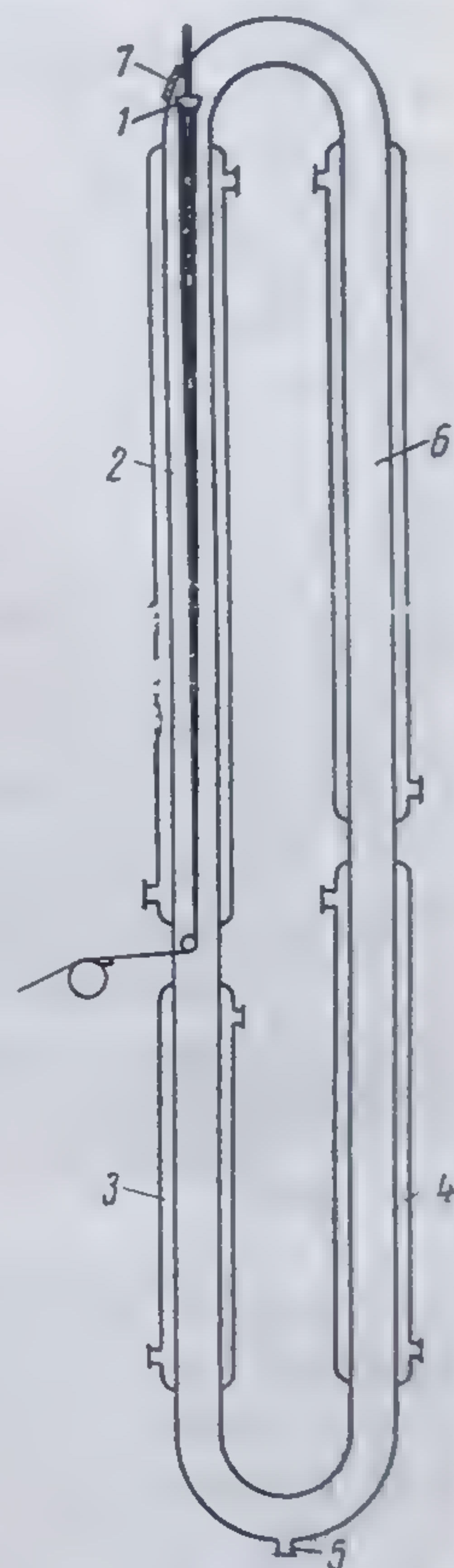


Fig. VI.16. Celula de filare uscată cu circuit închis :

1 — filiera; 2, 6 — zona de încălzire; 3 — ieșirea din celula de filare a fibrei; 4 — zona de răcire; 5 — recordul pentru evacuarea solventului lichid.

a permite deplasarea gazelor prin întregul circuit, în special prin frecarea filamentelor. Un dispozitiv de acest fel economisește investiția pentru recuperarea vaporilor de solvent. Se poate întâmpla să fie necesară rectificarea solventului condensat, dar în acest caz ar fi de separat numai o proporție foarte redusă de impurități cu alte cuvinte procedeul este economic. Ceea ce este mai important este că folosirea se pare să fie de un deosebit interes pentru solvenții foarte inflamabili sau toxici ca sulfura de carbon.

VI.5.2.3. Teoria formării filamentului

Imediat după ieșirea din orificiul filierei, din fiecare filament începe să se evapore solventul și mediul înconjurător se încarcă cu vapori de solvent. Viteza de evaporare este funcție de :

- capacitatea de reținere a solventului de către polimer, care este la fel de mare sau chiar mai mare decât concentrația soluției de filare — adică capacitatea de reținere este cea mai mică la partea de sus a celulei de filare și cea mai mare la partea de jos ;

- presiunea de vapori a solventului în gaz la temperaturile de lucru poate fi mărită prin ridicarea temperaturii, aceasta fiind în mod avantajos mai ridicată la partea de jos, cu scopul de a micsora capacitatea de reținere (o temperatură prea ridicată la partea de sus va avea ca urmare formarea de bule în filament) ;

- gradul de saturare al gazului cu vapori de solvent în fiecare punct al traseului filamentelor, depinde de puritatea gazului alimentat și de solventul care s-a evaporat deja în punctul considerat ;

- suprafața de evaporare (adică diametrul) care depinde numai de titlul individual și de gradul de uscare în punctul considerat ;

- viteza de extrudare, în acest caz un raport mai mare între viteza de extrudare și suprafața de evaporare stimulează schimburile și deci viteza de evaporare ;

- viteza de circulație a gazului (o viteză mai mare ajutând evaporarea).

Cu toate că evaporarea este numai un fenomen de suprafață, solventul care trebuie evaporat există în întreaga secțiune a filamentului. Dacă însemnăm cu E viteza de evaporare la suprafață și cu v viteza de difuzie a solventului din centrul filamentului către suprafața sa, observăm că valoarea raportului E/v va determina natura procesului de formare a filamentului. Dacă $E \leq v$, uscarea filamentelor se va face foarte uniform și concentrația solventului (și deci toate caracteristicile fizice) va fi aceeași în fiecare punct, atât în centrul cât și la suprafața filamentelor care se formează. În acest caz, secțiunea transversală a filamentelor va fi circulară așa cum se întâmplă și în procedeul de filare din topitură. Dacă $E > v$, se va produce un înveliș de suprafață din polimer relativ uscat, a cărui grosime și duritate va crește direct proporțional cu creșterea raportului E/v . Imediat ce acest înveliș s-a uscat în oarecare măsură, dimensiunea sa este

definitiv fixată și el poate fi comparat cu un tub de cauciuc care conține soluția de filare. Este evident că, pe măsură ce solventul remanent în soluția de filare continuă să difuzeze prin înveliș pentru a se evapora, volumul inclus în tubul de înveliș se reduce și ca urmare învelișul va fi deformat longitudinal, la fel ca tubul de cauciuc care este mai mult sau mai puțin evacuat. Când învelișul se formează repede și miezul rămâne relativ

lichid, adică cu o valoare ridicată a raportului E/v și în special în cazul unei soluții de filare relativ diluată, rezultatul este un filament plat. Când valoarea raportului E/v scade, secțiunea filamentului se apropie progresiv de un cerc. O valoare medie dă secțiunea transversală prezentată în figura VI.17, iar o valoare a raportului E/v numai puțin mai mare decât 1 dă secțiunile transversale din fig. VI.18 a, b. Până acum am luat în considerare numai cazul filamentelor inițial cilindrice, care ies din orificii circulare ale filierelor. Când se folosesc secțiuni speciale, necirculare, pentru a obține filamente cu forme speciale, este necesară o valoare ridicată a raportului E/v . Dacă nu se formează un înveliș rigid, foarte repede după ieșirea din aceste orificii speciale, filamentul viscos (dar lichid) extrus va deveni cilindric, datorită tensiunii superficiale. În această eventualitate ne întoarcem la cazul precedent. Pe de altă parte, dacă se formează rapid un înveliș foarte rigid acesta are o tendință de a păstra forma inițială, cu singura deformare datorită reducerii volumului soluției de filare din interior prin difuzia și evaporarea solventului.

O ilustrare foarte bună a acestui fenomen general o prezintă fig. VI.19 care arată cazul orificiilor pătrate pentru obținerea filamentelor cu forma H

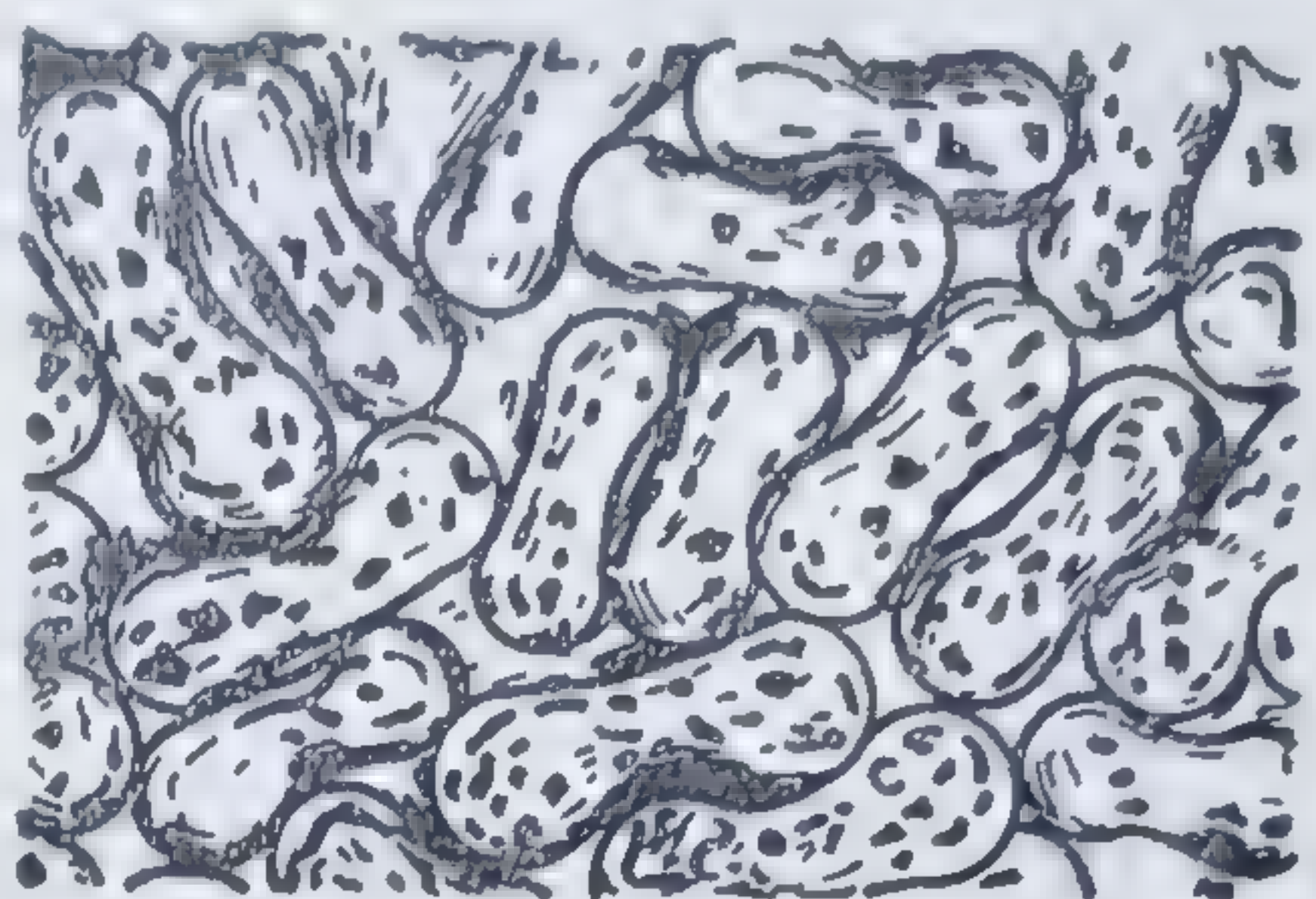
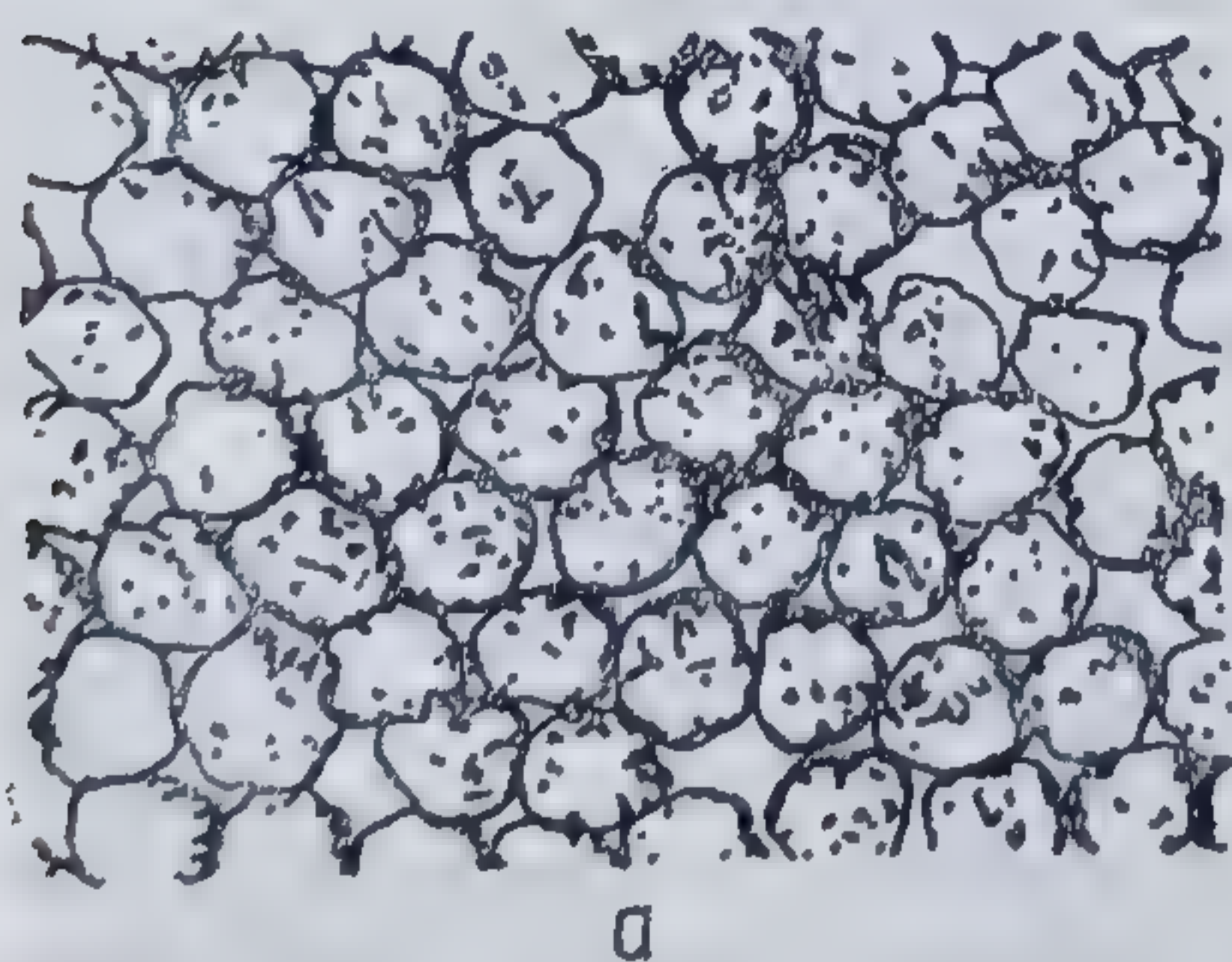
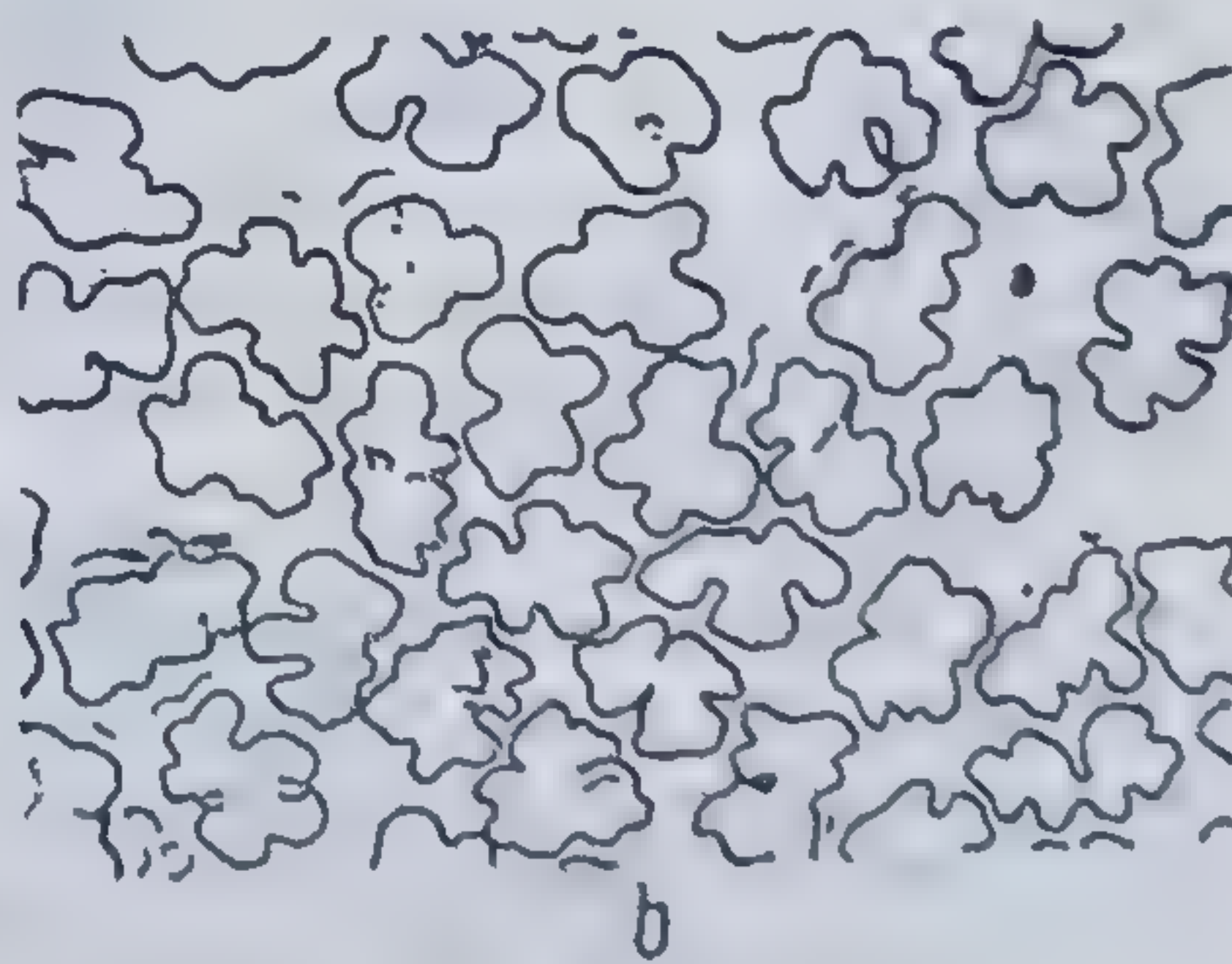


Fig. VI.17. Secțiuni transversale în filament.



a



b

Fig. VI.18, a, b. Diferite secțiuni transversale ale filamentului.

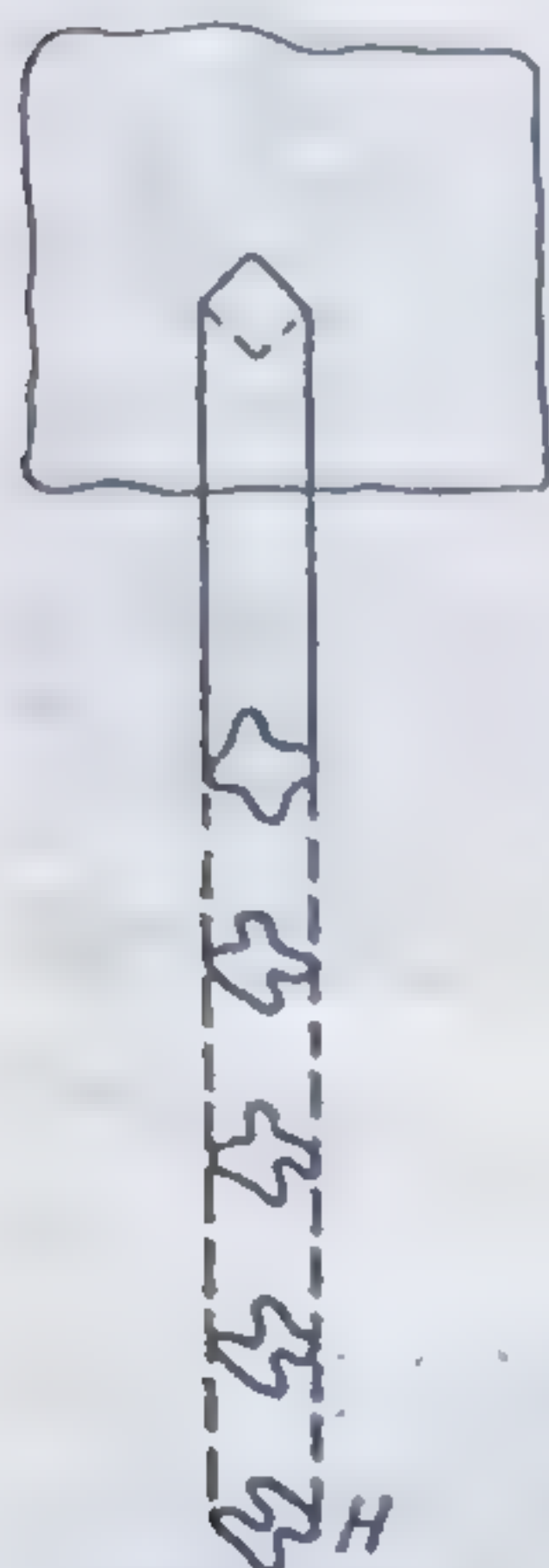


Fig. VI.19.
Evoluția sec-
țiunii trans-
versale a fi-
lamentului
în timpul
uscării în
cazul orifi-
ciilor pa-
trate.

[56]. S-a observat că cu orificiul de formă pătrată și în aceleași condiții de filare, forma *H* a filamentelor trece într-o formă *X* dacă diagonalele orificiilor pătrate sînt substanțial orientate de-a lungul razei filierei [57].

VI.5.3. Bobinarea

După ieșirea din celula de filare, firul este uleiat înainte de bobinare. Uleiirea se poate face cu o compoziție de lubrefiere pură, cu o soluție organică sau o emulsie apoasă a acestei compoziții, în legătură cu dispozitivul de bobinare și cu condițiile impuse.

Multă vreme compozițiile de lubrefiere s-au bazat pe uleiuri vegetale eventual oxidate cum ar fi uleiul de sămînță de bumbac cu săpun sau alte medii de dispersare. În prezent majoritatea compozițiilor de lubrefiere au la bază ulei mineral.

Scopul uleiierii este :

- îmbunătățirea coeziunii înfășurărilor ;
- reducerea coeficientului de fricțiune al firului pe toate obstacolele și pe conducătorii de fir pe care trebuie să alunece în timpul prelucrării ulterioare ;
- reducerea formării electricității statice pe fir ca urmare a fricțiunii și prelucrării ulterioare.

Aceste obstacole sau conducători de fir sînt într-adevăr în primul rînd cele ale dispozitivului de bobinare, dar trebuie luate în considerare și cele care lucrează ulterior. De exemplu se impune o uleiire specială la bobinare pe bobine conice, bobinarea bătăturii, urzire, tricotare sau texturare. În plus, compoziția de uleiire trebuie să prezinte stabilitate bună la îmbătrînire în condiții de depozitare normale, dar să poată fi îndepărtată ușor în băi apoase, în special în flotele de vopsire și să reziste la operația ulterioară de încălzire. Într-adevăr la ora actuală se manifestă o tendință crescîndă de a renunța la un tratament special de spălare înainte de vopsire. Încleierea care se realiza în trecut cu uleiuri sicative ca ulei de in, folosește în prezent aproape exclusiv gelatină, alcool polivinilic, acizi poliacrilici sau polimetacrilici, esterii lor.

Pentru a îmbunătăți compoziția bobinei, preparația de uleiire poate să conțină o mică proporție de agent de lipire, de exemplu cînd se folosește o emulsie, se poate adăuga puțin alcool polivinilic. Pentru a reduce fricțiunea se poate întrebuința un mediu de lubrefiere cu un coeficient de fricțiune potrivit. Alegerea sa depinde de natura și forma obstacolelor și conducătorilor de fir. De exemplu, aceeași compoziție de lubrefiere poate avea coeficienți de fricțiune foarte diferiți pe oțel și pe ceramică. Pentru a pre-

veni generarea electricității, se oferă în prezent o mare varietate de produși antistatici, esteri fosforici organici. Se impune o alegere cu grijă între diferiți produși posibili pentru a realiza stabilitatea la îmbătrânire. Se vor evita uleiurile de lubrifiere. O proporție ridicată de ulei mineral pare să fie interesantă pentru a îmbunătăți caracteristicile de fricțiune. Dar aceasta are un efect defavorabil asupra spălării, în special dacă spălarea trebuie să se facă simultan cu vopsirea sau într-un volum mic. Experiența este singurul ghid pentru alegerea unei compoziții de ulei care va rezista la operațiile ulterioare de înclucire. Uleiarea firului se face, indiferent de compoziția folosită, prin alunecarea pe o rolă de ulei, după cum se vede în fig. VI.1.

La filarea uscată se folosesc două tipuri de bobinare : *bobinarea paralelă* și *bobinarea prin răsucire*.

La bobinarea paralelă firul uleiat este depus pe o bobină a cărei axă longitudinală este perpendiculară pe direcția medie a firului. Un conducător de fir mișcat alternativ conduce firul de-a lungul lungimii bobinei formând un colac cilindric pe bobină, dacă amplitudinea mișcării alternative a conducătorului de fir este constantă. O scădere progresivă a amplitudinii mișcării alternative conduce la un colac cu capete conice. Asemenea bobine sînt mai ușor de transportat și utilizat, dar este necesar să se regleze din nou amplitudinea maximă la fiecare schimbare a bobinei. Viteza periferică de bobinare trebuie să fie constantă, ceea ce se realizează fie cu ajutorul unui cilindru de antrenare, după cum arată fig. VI.20, fie cu ajutorul unui dispozitiv mai complicat, cu reglare comandată de tensiunea firului sau de grosimea înfășurării. Uneori două fire pot fi înfășurate pe aceeași bobină, dînd ceea ce se numește „colaci dubli”. Cu acest dispozitiv de bobinare, filamentele individuale ale firului rămîn paralele între ele.

La bobinarea cu răsucire firul uleiat este alimentat cu viteză constantă pe un fus vertical (sau uneori într-o oală) care se rotește de-a lungul axei sale, cu mijloace pentru a-i conferi o răsucire înainte de a se depune pe colac. La dispozitivul cu fus vertical, răsucirea poate fi obținută prin frecarea pe un

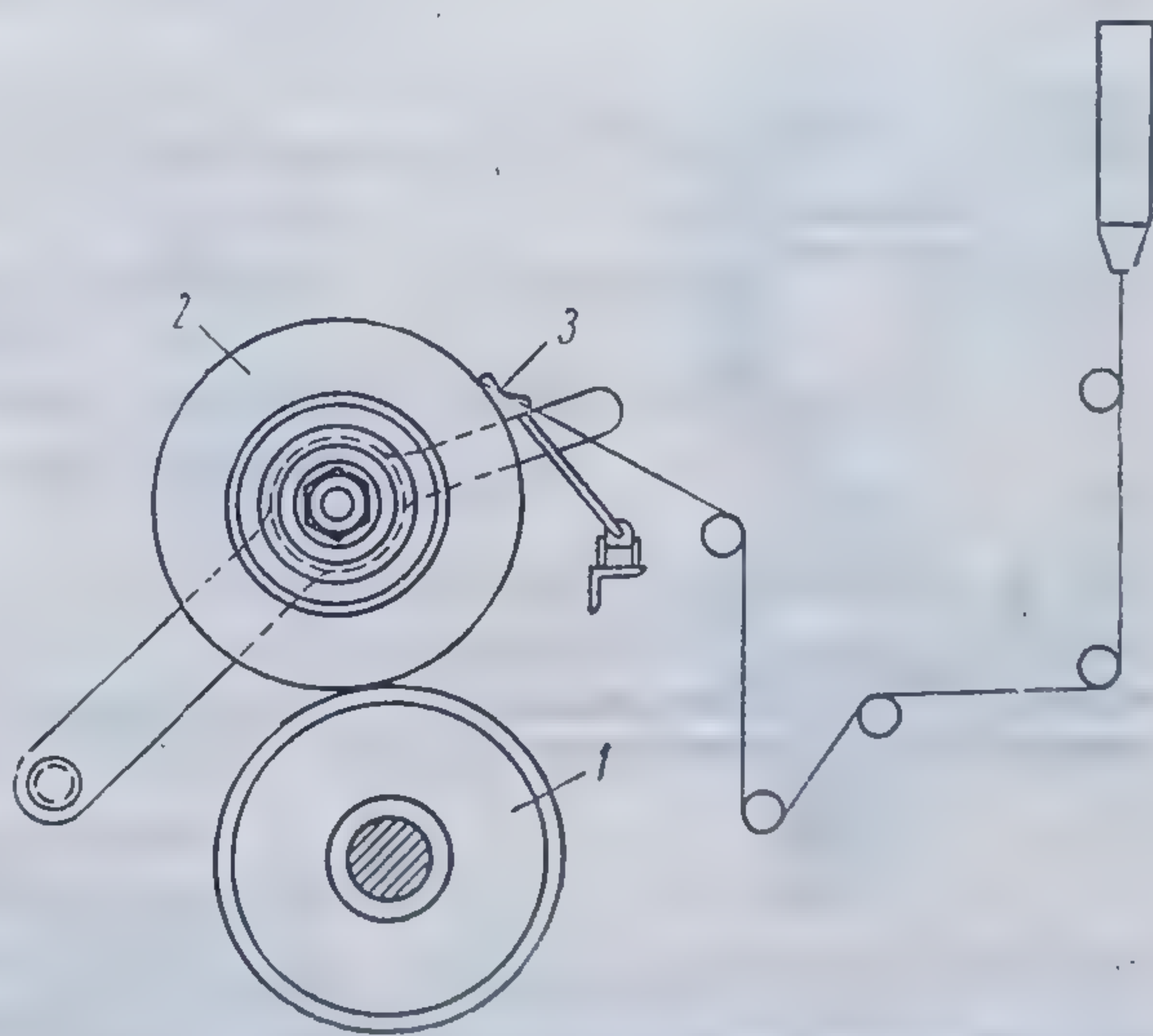


Fig. VI.20. Schema bobinării paralele :
1 — rolă de antrenare; 2 — bobina cu fir; 3 — conducător de fir cu mișcare alternativă.

veni generarea electricității, se oferă în prezent o mare varietate de produși antistatici, esterii fosforici organici. Se impune o alegere cu grijă între diferiții produși posibili pentru a realiza stabilitatea la îmbătrânire. Se vor evita uleiurile de lubrefiere. O proporție ridicată de ulei mineral pare să fie interesantă pentru a îmbunătăți caracteristicile de fricțiune. Dar aceasta are un efect defavorabil asupra spălării, în special dacă spălarea trebuie să se facă simultan cu vopsirea sau într-un volum mic. Experiența este singurul ghid pentru alegerea unei compoziții de ulei care va rezista la operațiile ulterioare de încăiere. Uleiarea firului se face, indiferent de compoziția folosită, prin alunecarea pe o rolă de ulei, după cum se vede în fig. VI.1.

La filarea uscată se folosesc două tipuri de bobinare : *bobinarea paralelă și bobinarea prin răsucire*.

La bobinarea paralelă firul uleiat este depus pe o bobină a cărei axă longitudinală este perpendiculară pe direcția medie a firului. Un conducător de fir mișcat alternativ conduce firul de-a lungul lungimii bobinei formând un colac cilindric pe bobină, dacă amplitudinea mișcării alternative a conducătorului de fir este constantă. O scădere progresivă a amplitudinii mișcării alternative conduce la un colac cu capete conice. Asemenea bobine sînt mai ușor de transportat și utilizat, dar este necesar să se regleze din nou amplitudinea maximă la fiecare schimbare a bobinei. Viteza periferică de bobinare trebuie să fie constantă, ceea ce se realizează fie cu ajutorul unui cilindru de antrenare, după cum arată fig. VI.20, fie cu ajutorul unui dispozitiv mai complicat, cu reglare comandată de tensiunea firului sau de grosimea înfășurării. Uneori două fire pot fi înfășurate pe aceeași bobină, dînd ceea ce se numește „colaci dubli”. Cu acest dispozitiv de bobinare, filamentele individuale ale firului rămîn paralele între ele.

La bobinarea cu răsucire firul uleiat este alimentat cu viteză constantă pe un fus vertical (sau uneori într-o oală) care se rotește de-a lungul axei sale, cu mijloace pentru a-i conferi o răsucire înainte de a se depune pe colac. La dispozitivul cu fus vertical, răsucirea poate fi obținută prin frecarea pe un

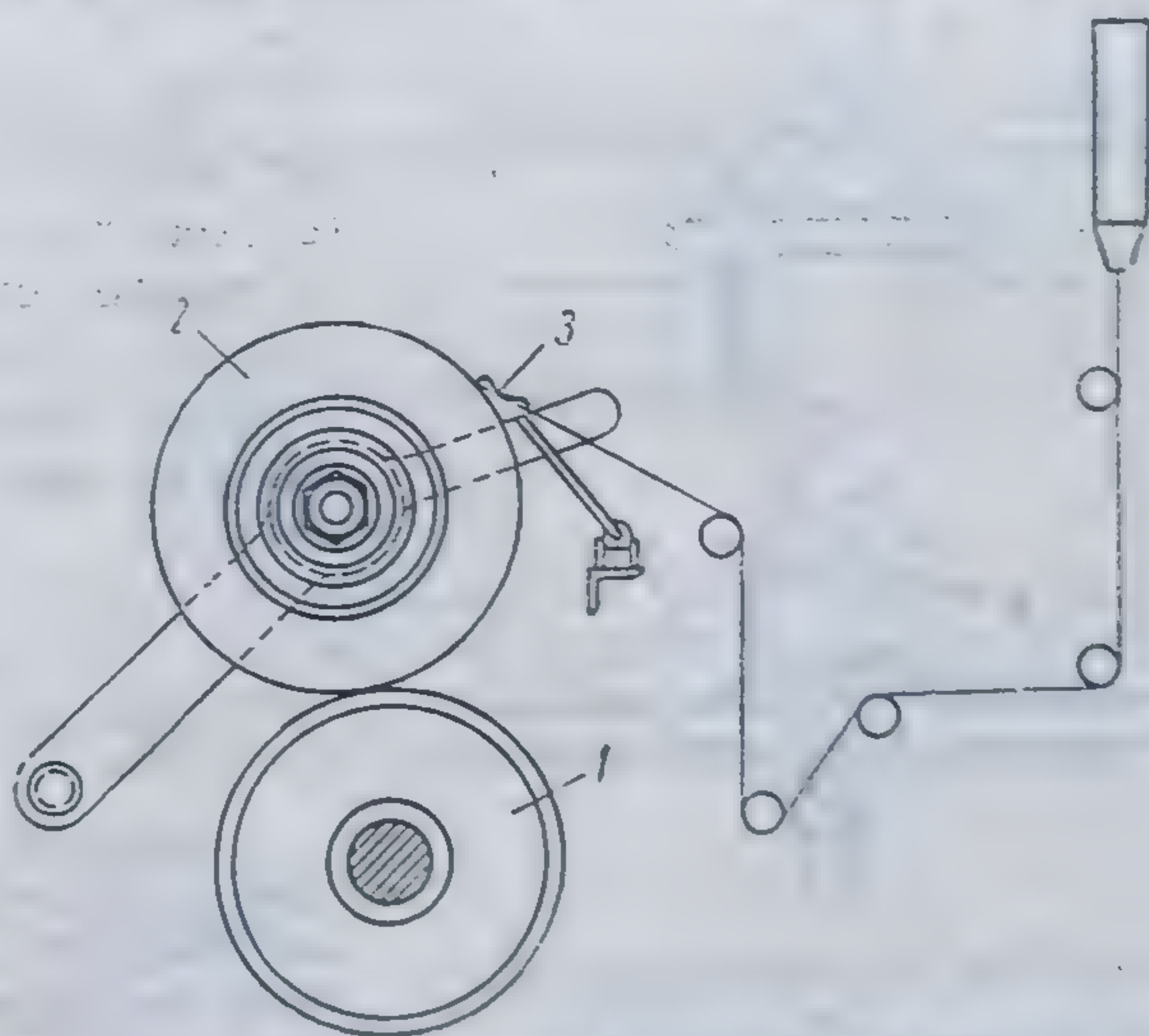


Fig. VI.20. Schema bobinării paralele :
1 — rolă de antrenare; 2 — bobina cu fir; 3 — conductor de fir cu mișcare alternativă.

cap (montat la partea de sus a fusului), sau trecînd printr-un cursor care se rotește ghidat pe un inel concentric orizontal, la fel ca la un dispozitiv de răsucire convențional (fig. VI.21). Filamentele din firul rezultat au o ușoară răsucire, foarte favorabilă pentru a realiza o bună coeziune a bobinelor, care permite utilizarea unui sistem de uleiare cu alunecare mai mare și realizarea unor bobine foarte mari.

Alimentarea firului pe fus sau în oală se deplasează alternativ între partea superioară și inferioară a înfășurării printr-o mișcare verticală a capului sau inelului (sau unui tub de debitare interior, în cazul oalelor). Forma înfășurării poate fi calculată pe baza legii mișcării verticale alternative. Răsucirea firului diferă foarte puțin între stratul interior și cel exterior.

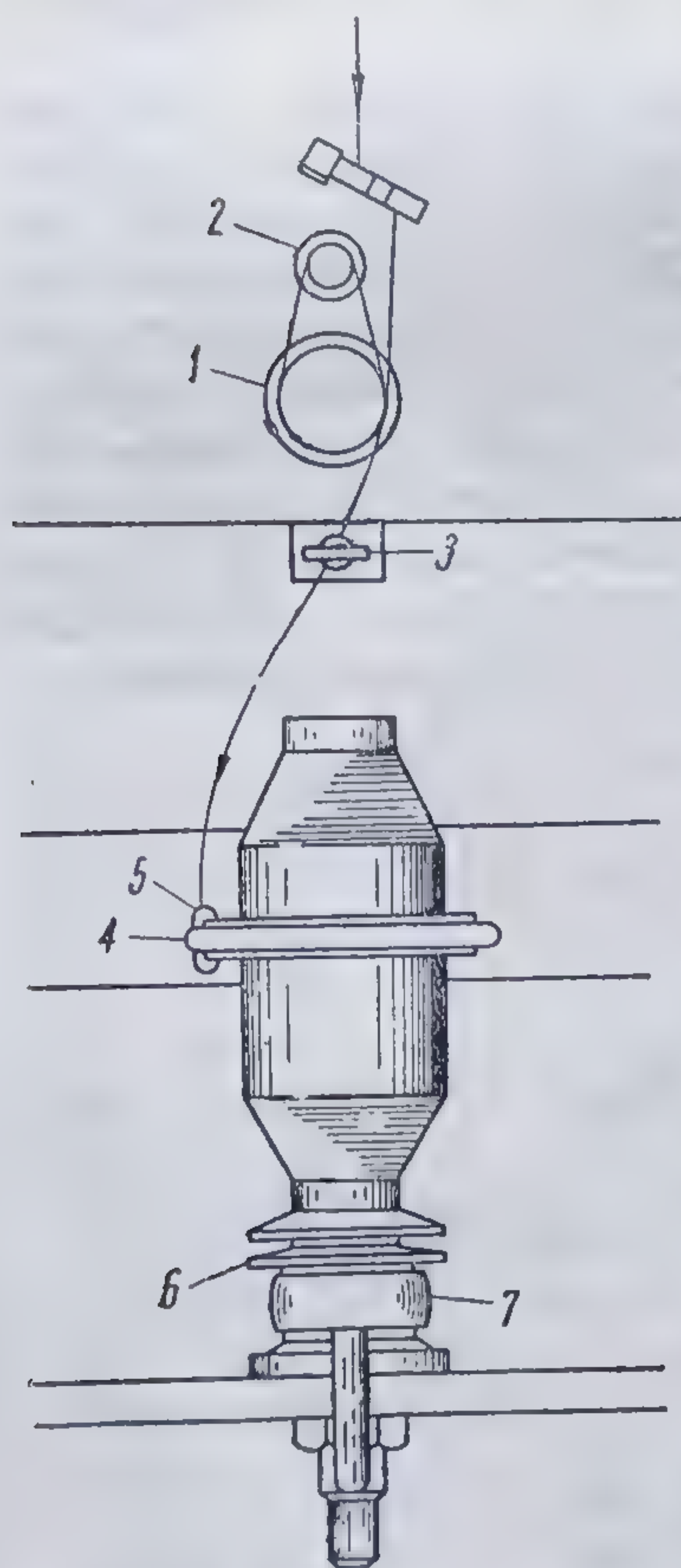


Fig. VI.21. Bobinarea cu răsucire :

1, 2 — role de alimentare; 3 — conductor de fir; 4 — inel; 5 — cursor; 6, 7 — fusul care se rotește și dispozitivul său de antrenare.

VI.5.4. Etirarea

Este cunoscut că pentru a atinge calitățile lor optime fibrele sintetice trebuie supuse la o etirare considerabilă (pînă la de 10—15 ori lungimea lor inițială) aplicată pe firele uscate și solidificate. O asemenea etirare ulterioară mai poate fi aplicată și la anumite fibre artificiale ca acetat, în condiții potrivite de umflare sau încălzire.

Principiul de bază al etirării la cald a fost stabilit cu mult timp în urmă [58] și se recunoaște în prezent că temperatura de etirare depinde de temperatura de tranziție de ordinul al doilea [59]. Etirarea ulterioară poate fi aplicată la firele filate uscat în măsura permisă de natura polimerului.

VI.5.4.1. Etirarea de filare

Datorită procesului de filare uscată însăși, se produce o oarecare etirare în timpul formării filamentului. Șuvițele de soluție de filare ieșite din orificiile filierelor sînt suficient de viscoase pentru a avea coeziune și suficient de lichide pentru a fi deformate cu ușurință. Ele sînt supuse la o

alungire longitudinală, întâi datorită gravitației și apoi datorită efectelor bobinării cu viteză mare.

Considerând volumul V al cilindrului de soluție de filare din orificiul filierei și concentrația volumetrică a soluției de filare C , volumul V_p al polimerului în cilindru va fi :

$$V_p = V \cdot C$$

Dacă L este lungimea unui cilindru dat și D diametrul orificiului

$$V = \pi D^2 \cdot L / 4$$

și

$$V_p = \pi D^2 \cdot L \cdot C / 4 \quad (\text{VI.11})$$

Dacă acest cilindru de soluție de filare este lăsat să se usuce liber se va obține un cilindru de polimer cu volumul V_p . Din diametrul d și lungimea l , se poate calcula volumul V_p din relația

$$V_p = \pi d^2 \cdot l / 4$$

care, prin comparație cu ecuația (VI.11) dă

$$\pi d^2 \cdot l / 4 = \pi D^2 \cdot L \cdot C / 4$$

și

$$l = D^2 \cdot L \cdot C / d^2 = [D/d]^2 L \cdot C \quad (\text{VI.12})$$

În condiții ideale, dacă uscarea se face fără deformarea structurii macromoleculară, contracția datorită solventului evaporat trebuie să fie aceeași în lungime și în lățime, și deci :

$$l/L = d/D$$

Introducând această relație în ecuația (VI.12) obținem rezultatul :

$$l = (L/l)^2 L \cdot C = (L^3 C)^{1/3} = L(C)^{1/3} \quad (\text{VI.13})$$

La filarea continuă, L poate fi asimilat cu lungimea de soluție de filare extrusă printr-un orificiu al filierei în unitatea de timp și poate fi calculat cu ușurință din soluția de filare alimentată și secțiunea totală a orificiilor. Dacă debitul unei pompe este v ml/min o filieră are N orificii și fiecare secțiune are p cm² :

$$L = v / Np$$

care aplicată la ecuația (VI.13) dă :

$$l = \frac{v(C)^{1/3}}{Np} \quad (\text{VI.14})$$

Etirarea la filare corespunzătoare deformării cilindrului de polimer înfășurat cu viteza de filare S , exprimată în aceleași unități (cm/min) rezultă din relația :

$$\frac{S}{l} = \frac{S \cdot Np}{v(C)^{1/3}} \quad (\text{VI.15})$$

în care v este exprimat în ml/min, p în cm^2 , iar S trebuie să fie exprimat în cm/min.

Etirarea la filare în celulele de filare uscată variază în raport cu polimerul filat, cu finețea filamentelor individuale, cu tipul de dispozitiv de filare și cu calitățile cerute firului. Valoarea sa variază de obicei între 1 și 3. În general, o etirare mai mare la filare conferă rezistență mai bună, dar efectul etirării nu este atât de important ca cel al etirării ulterioare a filamentelor solide, prin faptul că în soluția de filare sau în stare de gel, macromoleculele au tendința să alunece în loc de a fi deformate individual, așa cum este cazul în stare solidă.

VI.5.4.2. Etirarea ulterioară

Etirarea filamentelor solidificate poate fi aplicată la fire sau cabluri filate uscat ca și la fire filate din topitură în stare semitopită. Firul sau cablul este supus la condiții care să permită macromoleculelor să se îndrepte și să devină paralele, cu scopul de a mări gradul de cristalinitate. Aceste condiții pot fi obținute prin încălzire sau prin umflare.

Etirarea la cald. Acesta este un procedeu cunoscut de multă vreme, aplicat pentru prima dată la firele de acetat de celuloză. În prezent se admite că o structură sintetică sau semisintetică poate fi etirată când temperatura sa este cel puțin egală cu temperatura de tranziție de ordinul al doilea al polimerului. După cum se știe, această temperatură caracterizează o modificare a structurii care nu implică adsorbția sau emisia de căldură. S-au propus numeroase ipoteze cu privire la natura tranziției de ordinul al doilea. După Brown [60] ea corespunde unei topituri în stare lipicioasă a porțiunilor amorfe, în timp ce porțiunile cristaline rămân neschimbate și rigide. În orice caz, până la temperatura de tranziție de ordinul al doilea structura macromoleculară este rigidă și greu de deformat. Peste această temperatură devine posibilă alinierea și paralelizarea macromoleculelor, astfel încât proporția cristalină să crească și numărul de legături de hidrogen să se mărească.

După cum se vede în tabelul VI.3 aceste temperaturi nu sînt atât de precise ca temperaturile de tranziție de primul ordin sau ca punctele de topire. Fiecare se întinde pe un domeniu relativ mare. Pe baza acestor valori, etirarea la cald a firelor compuse din oricare din acești polimeri are loc în zona de temperatură indicată.

Raportul de etirare ulterioară poate fi calculat mai ușor decît raportul de etirare la filare. El este teoretic egal cu raportul dintre viteza de

TABELUL VI.3.

Temperaturile de tranziție de ordinul
al doilea a polimerilor filabili

Polimerul	Temperatura, °C
Acetat de celuloză	180
Policlorură de vinil	70—80
Poliamidă	-30 → +45
Poliester	60—80
Poliacrilonitril	80—100

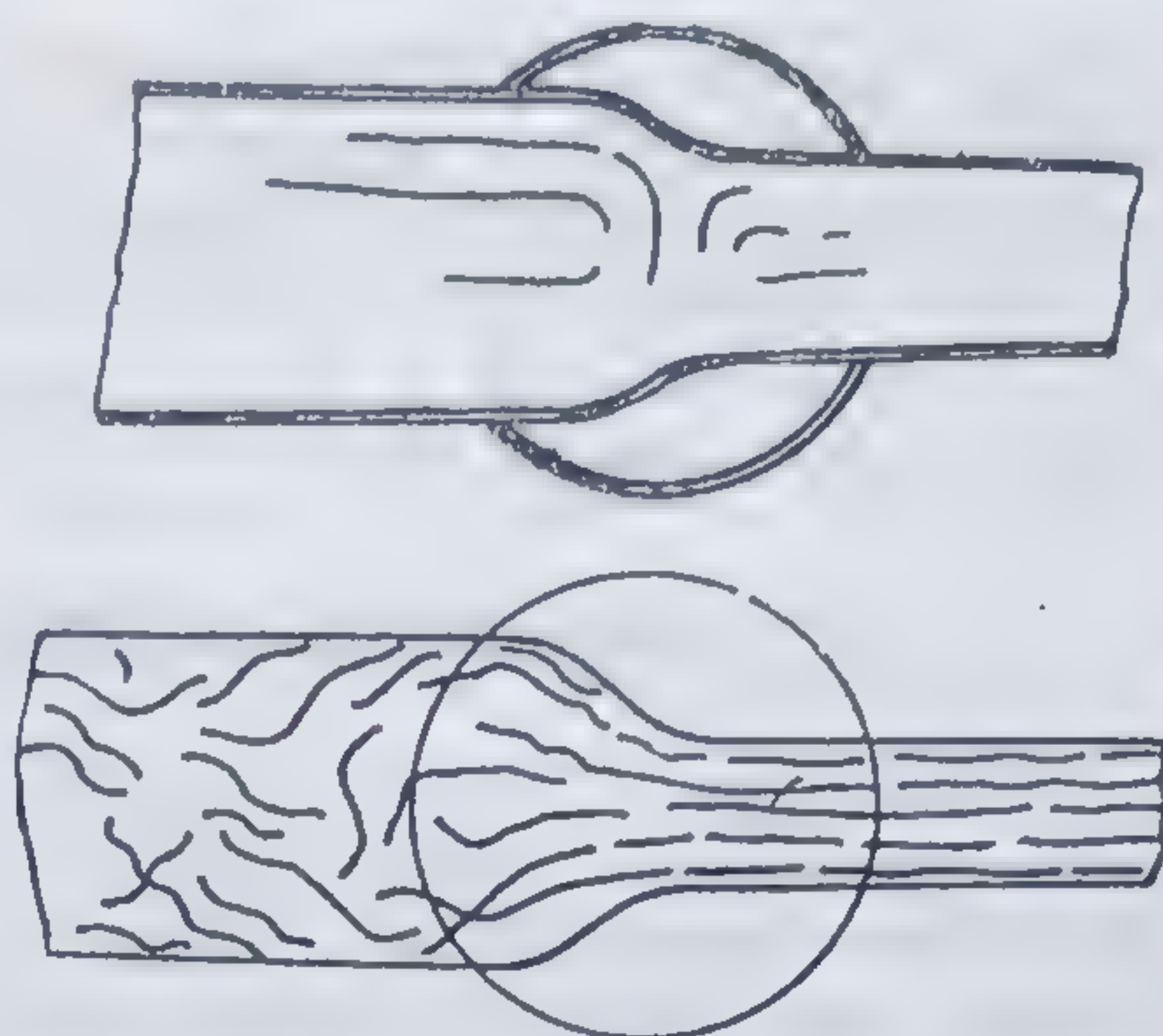


Fig. VI.22. Punct de stricțiune la etirarea la cald.

bobinare a dispozitivului de etirare și viteza de alimentare a firului la acest dispozitiv, cu condiția să nu se producă deloc alunecarea firului. Raportul de etirare este egal cu titlul firului înainte de etirare, împărțit la titlul firului etirat. În practica industrială, raportul de etirare ulterioară variază în limite largi, în raport cu materialul textil, cu condițiile de filare înainte de etirare și cu calitățile dorite. Etirarea ulterioară la cald poate fi aplicată într-o celulă încălzită, în aer, abur sau alte fluide inactive, sau prin alunecare pe un știft sau o placă încălzită. Când firul încălzit trece pe un punct de fricțiune sau pe orice altă sursă de schimbare a tensiunii aplicate, acțiunea de etirare este în general localizată pe acest punct, după cum arată fig. VI.22.

Etirarea ulterioară este aplicată uneori la firele tip acetat pentru scopuri speciale. Acetatul este saponificat și dă fire cu denumirea Fortisan, având tenacitate mare și alungire la rupere mică și care sînt folosite numai pentru aplicații tehnice limitate. Pe de altă parte, clorofibrele, fibrele acrilice și de alcool polivinilic sînt supuse la raporturi de etirare ulterioare mari, variind între 4 și 15.

Etirarea în stare umflată. Acest procedeu are o utilizare mai limitată. Aplicarea sa este mai dificilă, mai costisitoare și se face cu viteze reduse. Deși a fost tratat în literatură [61] pare să nu mai fie aplicat.

VI.5.4.3. Fixarea filamentelor etirate ulterior

Această fixare este dorită în general deoarece tensiunile interne ale structurii macromoleculare deformate conferă filamentelor tendința de a se contracta în oarecare măsură, fie încet la temperaturi obișnuite, fie foarte rapid și în proporții considerabile, dacă sînt încălzite. Această tendință este uneori foarte utilă pentru a obține, cu ajutorul unor structuri potrivite, materialele cu efecte de relief, cunoscute sub denumirea de

„eloque”. Dar în majoritatea cazurilor este de dorit să se relaxeze aceste tensiuni interne pentru ca firele să aibă stabilitate dimensională. Fixarea se poate face fie printr-o contracție dorită, fie printr-un tratament chimic de exemplu saponificarea firului de acetat etirat în procedeul Fortisan, fie prin tratarea la cald a firului tensionat. Acest tratament termic poate fi aplicat cu aer sau cu abur.

VI.5.4.4. Efectele etirării ulterioare

Primul efect este îmbunătățirea caracteristicilor firului. Tenacitatea crește totdeauna considerabil. Ținând seama de tipul de polimer, de filare și de condițiile de tratare ulterioară, alungirea de rupere poate scădea, se poate menține și în unele cazuri poate crește în oricare măsură. La majoritatea fibrelor sintetice, etirarea ulterioară este o parte necesară a prelucrării și ea conferă firului principalele sale calități. De exemplu, firul PVC proaspăt ieșit din celula de filare are tenacitate și alungire reduse. El trebuie etirat ulterior pentru a obține tenacitatea sa cunoscută, de circa 2,7 g/den, cu o alungire de rupere de circa 15%. Cazurile firelor acrilice și de alcool polivinilic sînt similare. Un raport de etirare ulterioară prea ridicat poate avea ca urmare fire de calitate inferioară, dacă structura macromoleculară supusă unor tratamente excesive, a căpătat anumite discontinuități.

Fire speciale. Se cunoaște posibilitatea de a se obține diferite filamente, folosind filiere cu orificii de forme speciale. Prin filarea uscată se mai pot obține numeroase alte efecte speciale. Cele mai cunoscute sînt firele cu titlul variabil periodic sau statistic, care pot fi obținute variind brusc alimentarea filierei cu soluția de filare sau viteza de bobinare, sau amîndouă. Firele poartă denumirea de fire cu îngroșări. De asemenea este posibil să se fileze un fir cu filamente avînd titluri diferite, folosind o filieră cu orificii de diferite secțiuni. Această tehnologie de filare este încă dificilă.

Altă posibilitate a filării uscate constă în producerea firelor la care fiecare filament este compus din două straturi longitudinale diferite. Încă

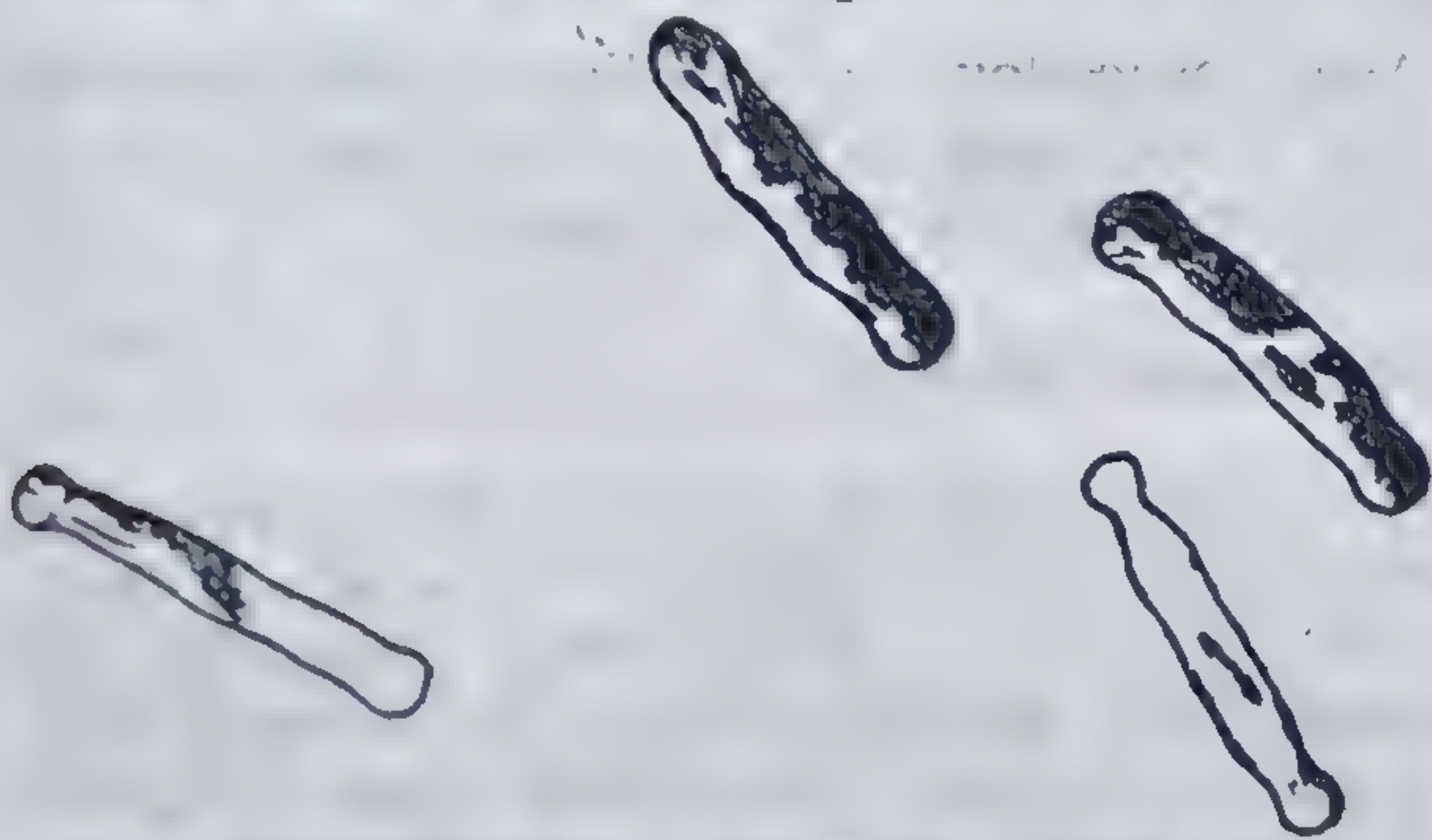


Fig. VI.23. Filamente cu efecte în două culori.

în anul 1938 a fost elaborat un procedeu de filare a filamentelor bicomponente, în straturi concentrice [62], iar în 1942 s-a găsit posibilitatea de a obține filamente la care secțiunea transversală avea două straturi diferite, unul lângă altul [63]. Aplicînd acest principiu la filamente cu sec-

țiunea în formă de „os de câine“ și folosind construcții speciale de filiere [64] se pot realiza filamentele prezentate în fig. VI.23.

Firele bicomponente sînt relativ răspîndite în prezent, firul de Orlon Sayelle face parte din acest tip de fire.

Se pot obține filamente cu bule interioare introducînd în soluția de filare un solvent cu punct de fierbere coborît sau folosind o soluție de filare sau o celulă de filare la temperaturi care să depășească mult punctul de fierbere al solventului. După cum se vede din fig. VI.12 se pot obține filamente cu lumen cu ajutorul unor filiere cu orificii speciale.

Concluzii generale. Filarea uscată este un procedeu rapid, recomandat cînd polimerul care se filează nu are un punct de topire bine definit sau este sensibil la căldură. Este necesar să se dispună de solvenți volatili, netoxici și ușor de îndepărtat. Se pot realiza viteze de filare de pînă la 1 000 m/min și uneori chiar mai mari, care sînt aproape de același ordin cu cele folosite la filarea din topitură. Cînd se filează polimeri sintetici, firele care rezultă pot fi etirate ulterior în același mod și în aceeași proporție ca în procedeul de filare din topitură. În comparație cu procedeul de filare umedă, limita vitezei de filare a filării uscate este de cîteva ori mai mare. De aceea, producția fiecărei filiere este de asemenea de cîteva ori mai mare pentru același titlu filat, cantitatea de solvent necesară este mai mică și în multe cazuri concentrația soluțiilor în solvent care se regenerează este mai mare. Ca urmare, procedeul de filare uscată apare mai economic. Costurile de investiții pentru instalații și procedeu sînt mult mai mari decît în filarea umedă. Suprafața necesară pentru filarea uscată este mai mică decît pentru producerea firelor cu același titlu prin filare umedă, dar înălțimea clădirilor este mai mare.

Avantajele și dezavantajele trebuie cîntărite cu atenție la alegerea între aceste două procedee, în cazul cînd ambele sînt posibile teoretic și tehnic. Se admite în general că atunci cînd ambele procedee pot fi luate în considerare pentru polimerul respectiv, este mai avantajos să se aleagă filarea uscată pentru fire filamentare, continue și filarea umedă pentru fibre scurte sau cabluri. Procedeul de filare uscată este relativ flexibil și numeroase condiții de filare pot fi ușor modificate în raport cu rezultatul urmărit.

VI.6. Aspecte fundamentale ale filării din topitură.

Caracteristicile generale ale procesului de filare din topitură

Procedeul de filare din topitură constă în prepararea unei topituri filabile de polimer, extruderea topituri prin orificiile filierei, etirarea jeturilor de polimer care ies din orificii și înfășurarea filamentelor solidi-

ificate pe o bobină sau pe un organ de depunere similar [65]. Schema procesului de filare din topitură a fost prezentată în fig. VI.4.

Topitura de polimer este extrusă prin canalul filierei cu o viteză de trecere constantă W . Parametri, inițiali ai jetului de polimer în secțiunea transversală a filierei la ieșire sînt d_0 (diametrul) V_0 (viteza medie de extrudare) și T_0 (temperatura). Dispozitivul de depunere așezat la distanța L de filieră înfășoară filamentele cu viteză liniară constantă (viteza de depunere) V_L , diametrul filamentului și temperatura fiind respectiv d_L și T_L . Între aceste două puncte limită de-a lungul traiectoriei de filare L , se produce deformarea jetului de polimer, răcirea și solidificarea topiturii de filare ca și formarea structurii supramoleculare a filamentelor. În cazul firelor polifilamentare și a fibrelor scurte, răcirea liniei de filare are loc cel mai frecvent într-un mediu gazos (aer, abur), pe o traiectorie cu lungimea de 1—5 m. Efectul răcirii este intensificat uneori printr-un curent de gaz perpendicular, care are ca scop de asemenea să îmbunătățească stabilitatea procesului de filare. Pe de altă parte, la materialele viscoelastice cu fluiditate redusă, se folosesc camere încălzite sub filiere, pentru a împiedica o răcire prea rapidă. Monofilamentele groase (perii), sînt filate de obicei în băi de răcire lichide, cu acțiune rapidă. Vitezele de filare folosite la formarea fibrelor din topituri de polimeri variază între 100 m/min (monofilamente groase în băi lichide) și cîteva mii de metri/min (polifilamente în mediu gazos). Lipsa solventilor și agenților de precipitare, ca și vitezele mari folosite, fac ca filarea din topitură să fie procedeul de filare cel mai potrivit și mai eficient. Singurul factor care limitează în mod serios aplicarea sa este polimerul însăși. Este necesar ca polimerii filati din topitură să dea topituri fluide stabile în domeniul de temperaturi realizabil din punct de vedere tehnic, (de preferință sub 300 °C). Polimerii filabili din topitură tipici sînt: policondensatele liniare (poliamide, poliesteri, poliuretani) și poliolefinele cristaline (polietilenă, polipropilenă). Degradarea termică a polimerului sub temperatura de fluidizare pe care o prezintă și alcoolul polivinilic exclude aplicarea filării din topitură. Această dificultate este însă ocolită uneori înlocuind polimerii puri, nediluți prin sisteme plastificate, adică polimeri care conțin cîteva procente de plastifiant cu greutate moleculară redusă, care scade temperatura de fluidizare sub cea de degradare, făcînd astfel posibilă extruderea. Un exemplu de acest fel este poliacrilonitrilul. Deși în acest caz fluidul de filare este de fapt o soluție concentrată, un asemenea proces poate fi considerat „filare din topitură“, mai curînd decît „filare uscată din soluție“, căci la fel ca la topiturile adevărate, mecanismul solidificării constă din răcire, mai curînd decît din evaporarea solventului plastifiant.

Filarea din topitură este de obicei urmată de etirare care conduce la o orientare moleculară de-a lungul axei fibrei și la îmbunătățirea caracteristicilor fizice ale lor. Această operație constă din întinderea de 2—6 ori a fibrelor filate din topitură, poate fi realizată imediat după filare (etirare continuă) sau separat, pornind de la materialul neetirat.

La filarea din topitură intervin numeroase variabile care determină formarea fibrei ca și dimensiunile și proprietățile fibrei rezultate. Unele din variabile sînt interdependente, în condiții staționare fiind valabilă ecuația de continuitate :

$$\rho_0 A_0 V_0 = \rho_L A_L V_L = W \quad (\text{VI.16})$$

în care ρ_0 , ρ_L sînt densitățile polimerilor, A_0 , A_L sînt suprafețele secțiunilor transversale ale liniei de filare, V_0 , V_L sînt vitezele medii ale liniei de filare la ieșirea din filieră [$x=0$] și la dispozitivul de depunere ($x=L$) respectiv, iar W este viteza de trecere.

Toate variabilele filării pot fi împărțite în trei grupe :

1) independente sau primare, care determină numai mersul procesului de filare și structura, ca și proprietățile fibrei rezultate ;

2) secundare, legate de cele primare prin ecuația (VI.16), folosite ca alternativă pentru a descrie condițiile de filare ;

3) rezultante, determinate de variabile independente și de legile fundamentale ale cineticii filării.

Toate aceste variabile sînt indicate mai jos. Definițiile și noțiunile menționate vor fi folosite în acest capitol.

Variabilele filării din topitură sînt :

— Independente (primare) și anume : Polimerul, T_0 — temperatura de extrudare, d_0 , l_0 dimensiunile canalului filierei, n — numărul de filamente în linia de filare, W viteza de trecere (la n orificii ale filierei), L — lungimea traiectoriei de filare, W_L — viteza de depunere, condițiile de răcire ;

— Secundare : $V_0 = [4W/n\rho_0\pi d_0]$ — viteza medie de extrudare ; $d_L = 2[W/n\rho_L V_L]^{1/2}$ — diametrul echivalent al unui filament individual la $x=L$; $T_d = 9\,000 \cdot W$ (g/min) ; V_L (m/min) ; titlul (denieri) al liniei de filare ; $S = [V_L/V_0] \approx [d_0^2/d_L^2]$ — raportul de deformare/raportul de etirare în stare topită.

— Rezultante : F_{ext} = forța de tragere la dispozitivul de depunere ;

$\sigma = (4F_{\text{ext}}/\pi n d_L^2)$ — tensiunea de tragere ;

T_L — temperatura filamentelor la $x=L$.

Structura filamentului este determinată de : orientare, cristalinitate, morfologie, forma secțiunii transversale etc.

VI.6.1. Comportarea reologică a topiturilor filabile și efectul asupra filării

Din punct de vedere reologic trebuie considerate separat două grupe de polimeri folosite la filarea din topitură :

— policondensate liniare (poliamide, poliesteri, poliuretani) cu mase moleculare moderate (10 000—25 000).

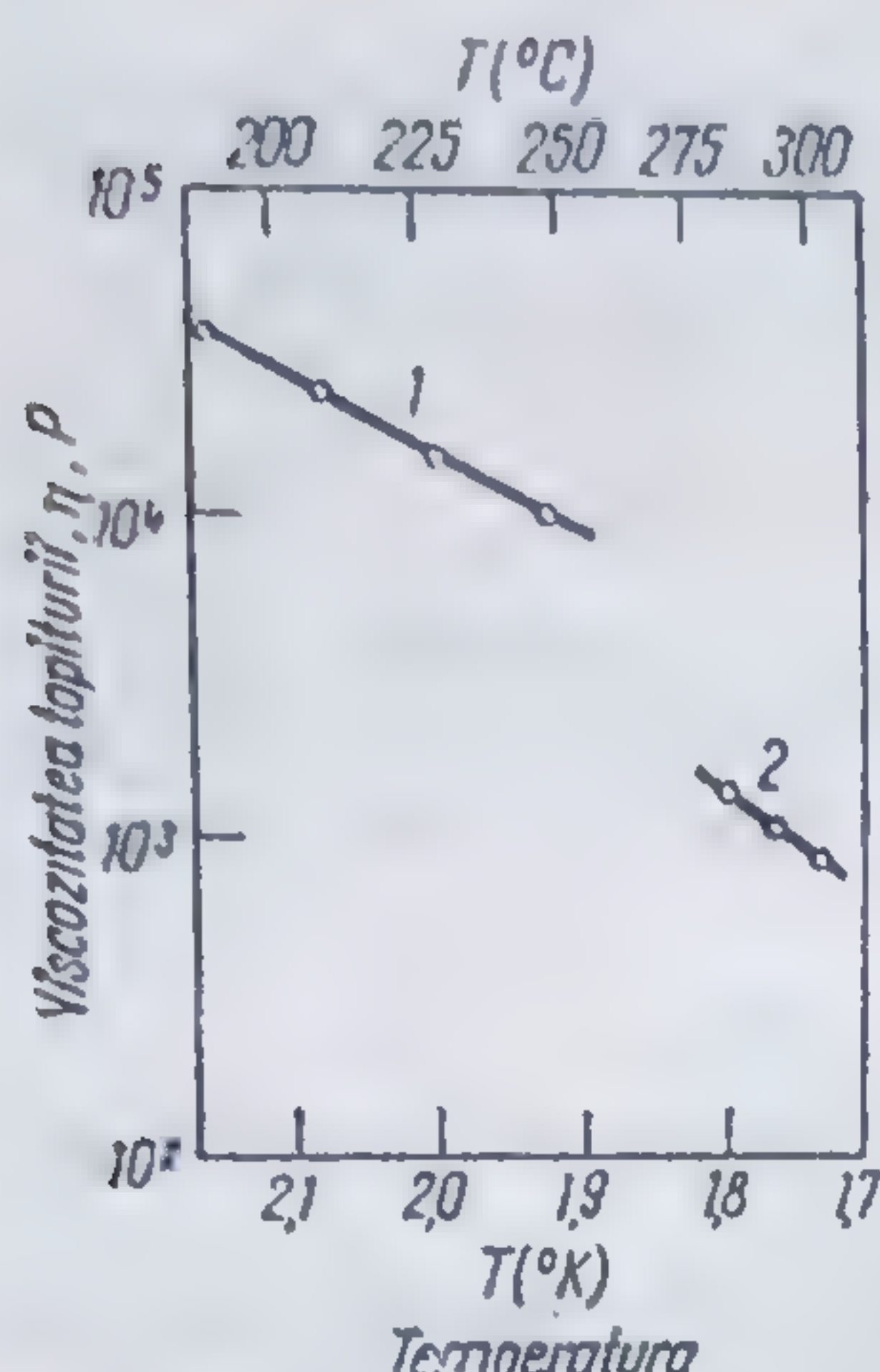


Fig. VI.24. Relația între temperatură și viscozitate la topiturile filabile: 1 — polipropilenă; 2 — polietilentereftalat.

— poliolefine liniare și polimerii vinilici (polietilenă, polipropilenă, polistiren, policlorură de viniliden etc.) cu mase moleculare mai mari (30 000—200 000). Această grupă cuprinde și materiale plastificate, care nu se topesc.

Prin topire, materialele din prima grupă formează fluide cu viscozitate relativ redusă η (la temperatură de extrudare η este de ordinul a 10^3 P) cu proprietăți newtoniene foarte slabe, cu elasticitate și cu durate de relaxare relativ scurte.

Viscozitatea depinde în mare măsură de temperatură, energia aparentă de activare a curgerii E_η fiind de ordinul a 10 kcal/mol. În fig. VI.24 este arătată relația între temperatură și viscozitate la câteva topituri filabile.

Relația

$$\lg \eta / T (^{\circ}\text{K})^{-1} \quad (\text{VI.17})$$

asa cum este indicată în fig. VI.24 este aproape liniară, adică

$$\eta \approx \text{const. exp. } [E_\eta / RT] \quad (\text{VI.18})$$

cu $E_\eta = 13,1$ și $10,1$ kcal/mol respectiv pentru polietilentereftalat și polipropilenă. La temperaturi mai scăzute însă, energia de activare aparentă E_η nu mai este constantă. Interpretarea aspectelor mecanice și structurale ale filării din topitură implică cunoașterea viscozității de tragere a polimerului pe întregul domeniu de temperatură, de la temperatura de extrudare T_0 pînă la temperatura finală T_L . Deoarece datele experimentale asupra viscozității nu acoperă de obicei un domeniu de temperatură atît de larg și nu se poate presupune că energia de activare este constantă, pare indicat să se aplice formula empirică a lui Williams, Landel și Ferry [66]

$$\lg_{10} (\eta_T / \eta_{T_0}) \approx 899,9 (T_0 - T) / (51,6 + T_0 - T_g)(51,6 + T - T_g) \quad (3)$$

în care :

η_T și η_{T_0} sînt viscozitățile la temperaturile T și T_0 ;
 T_g — temperatura de tranziție vitroasă.

Drept consecință a viscozităților relativ reduse ale policondensatelor filabile la temperatura de extrudare, presiunile necesare pentru extrudare nu depășesc în mod obișnuit cîteva zecimi dintr-o atmosferă și pentru extrudare se folosesc de obicei pompe cu roți dințate. Filabilitatea topiturilor de precondensate este foarte bună. Limita superi-

oară a filabilității nu este atinsă în mod obișnuit. Limita inferioară apare sporadic când, datorită temperaturii ridicate la filieră T_0 sau degradării termice a polimerului, viscozitatea topiturii extruse este prea mică. Se observă de obicei efectul de umflare la filieră la policondensatele filabile extruse prin filiere fără tensiune externă [67, 68, 69].

Raportul umflării $x = (d_{\max}/d_0)$ nu este foarte mare (de obicei 1—1,5), cu excepția temperaturilor apropiate de punctul de solidificare, la care timpul de relaxare crește rapid. Aceasta se vede din fig. VI.25 care prezintă fotografii de nylon 6 extrus la temperaturi care scad treptat. Valoarea apropiată de condițiile de fixare atinge 7,9 [68]. Raza maximă a jetului apare la o distanță de câțiva milimetri sub filieră.

Ruperea topiturii nu se produce de obicei la filarea policondensatelor, cu excepția temperaturilor de extrudare extrem de coborâte aproape de solidificare. Ca exemplu, la nylon 6,6 începutul ruperii topiturii la $T_0 = 275^\circ\text{C}$ corespunde vitezei de forfecare $q \approx 10^5 \text{ s}^{-1}$ [70], în timp ce vitezele de forfecare la curgerea prin filieră nu depășesc de obicei 10^4 s^{-1} . S-a observat totuși ruperea topiturii la un material similar (nylon 6), la q scăzut de 500 s^{-1} , când temperatura la filieră a fost aproape egală cu temperatura de solidificare [68]. În condiții care exclud suprarăcirea filierei nu intervine nici umflarea la filieră și nici ruperea topiturii, în cazul filării din topitură a materialelor din această grupă.

Duratele scurte de relaxare fac posibile alungirea rapidă a jeturilor topite de policondensat. Se pot aplica viteze de depunere V_L de pînă la 4 000—5 000 m/min, precum și raporturi de deformare S de peste 1 000 la poliamide, poliesteri și poliuretani fără o rupere coezivă [71, 75]. Altă grupă de bloc polimeri filabili constă din materiale cu viscozitate mare, cu o comportare nenewtoniană foarte puternică și cu timpuri de relaxare lungi. În fig. VI.26 este prezentată curgerea liniară a unei poliolefine tipice (polipropilenă) în comparație cu a unui policondensat tipic (polietilentereftalat). Viscositățile mari și drept urmare presiunile ridicate necesare pentru extrudare, impun la aceste materiale aplicarea extruderilor elicoidale, adesea împreună cu pompe cu roți dințate.

Filabilitatea poliolefinelor și polimerilor vinilici topiți este limitată de obicei de ruperea coezivă, dar în nici un caz de ruperea capilară. Atît efectul umflării la filieră, cît și al ruperii topiturii sînt mărite. Fotografiile jeturilor de polimer topit (polimer atactic, $M = 170\,000$) arată umflarea extinsă departe de filieră cu raporturi între 1,5—2,6 (fig. VI.26). Efectul

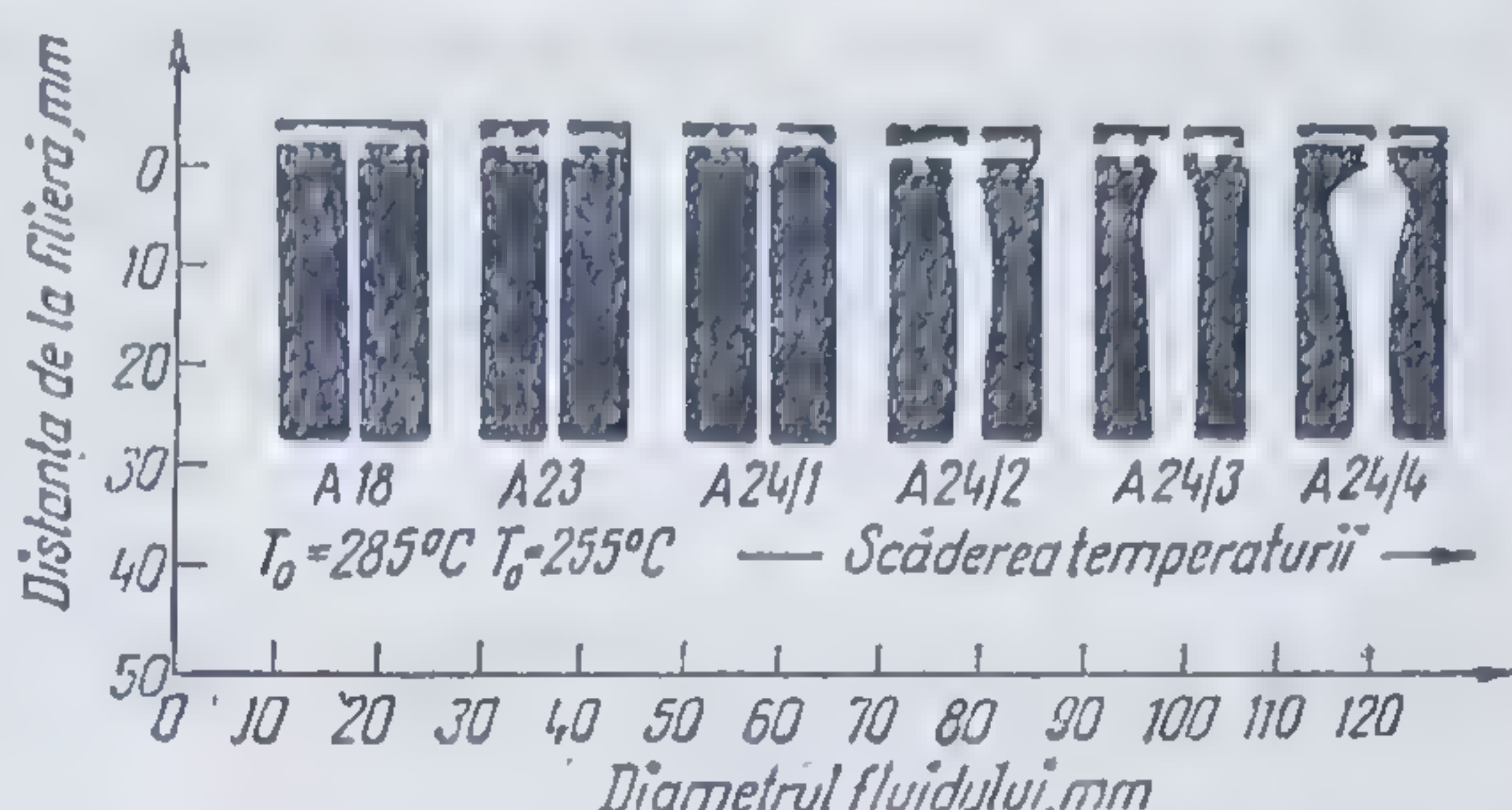


Fig. VI.25. Fotografii ale jeturilor de nylon 6 care ies din orificiile filierelor la temperaturi de extrudare care scad treptat.

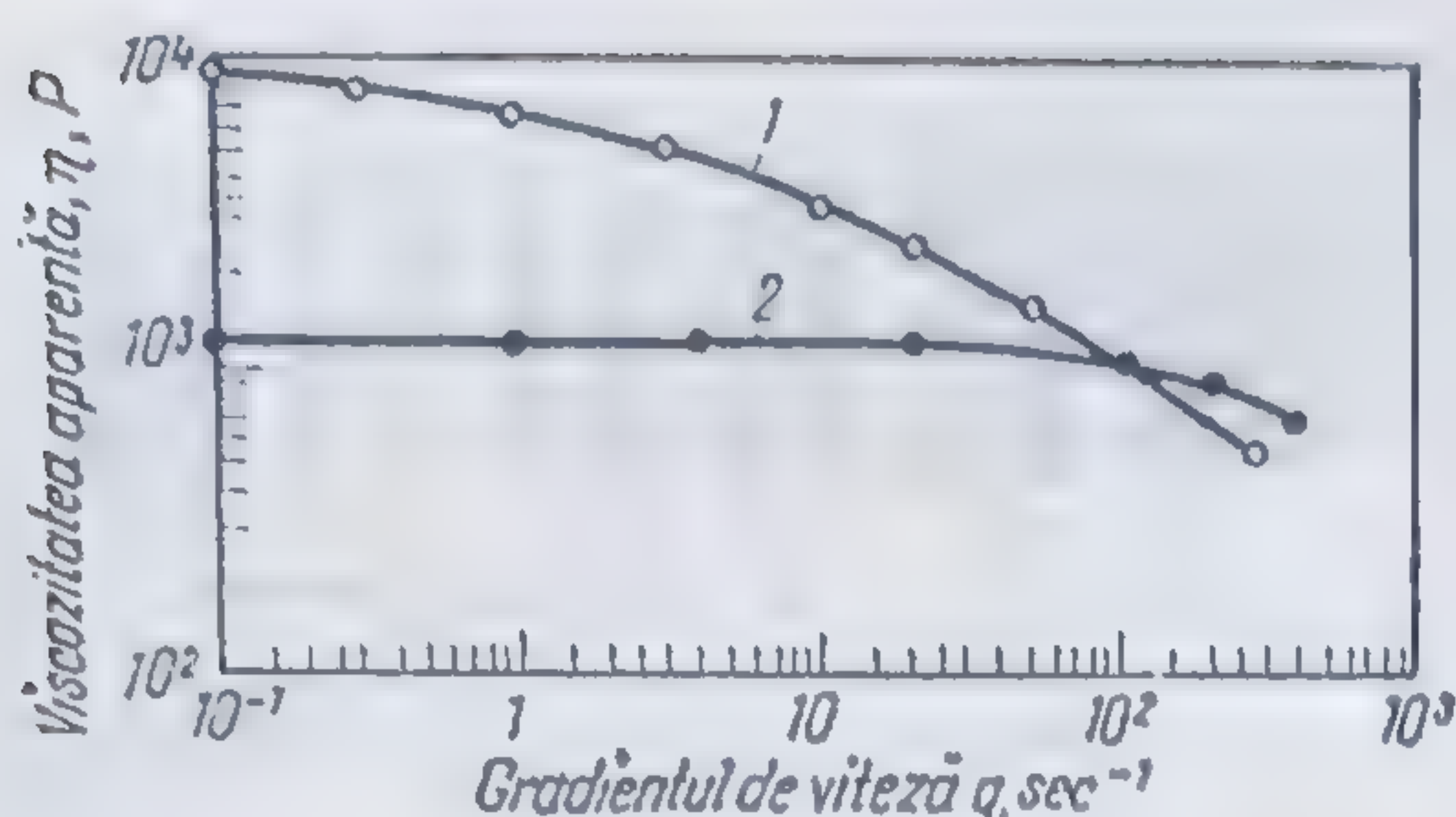


Fig. VI.26. Viscositatea dependentă de gradientul de viteză la topiturile filabile:
1 — polipropilenă; 2 — polietilenterestalat.

umflării la filieră la polipropilenă a fost considerat ca o sursă a neregularităților la fibrele filate din topitură [76, 77]. Inceputul ruperii topiturii la polietilenă la 250 °C corespunde unor viteze de forfecare q de 10^2 — 10^3 s $^{-1}$ [70] care pot fi întâlnite în condițiile de filare. De aceea, la construcția filierei și la alegerea parametrilor de filare trebuie să se țină seama de posibilitatea unor efecte puternice de umflare la filieră și de rupere a topiturii.

Timpuri de relaxare prelungite conduc la o limitare serioasă a vitezelor de alungire și a raporturilor de deformare în cazul filării din topitură a poliolefinelor și a materialelor similare. Parametrii critici ai alungirii depind de materialul respectiv, de temperatura de extrudare și de viteza de răcire.

Comportarea reologică a topiturilor de filare este strâns legată de dinamica și de cinematica filării, ca și de deformarea structurii.

VI.6.2. Condițiile de răcire și distribuția temperaturii de-a lungul liniei de filare

Transferul de căldură de la jetul de polimer către mediul înconjurător este un factor determinant la filarea din topitură; el influențează distribuția vitezei și tensiunii în linia de filare și controlează cristalizarea, orientarea moleculară și alte procese structurale. Distribuția aproximativă a temperaturii de-a lungul liniei de filare poate fi obținută luând în considerare bilanțul de căldură în sistemul care cuprinde linia de filare și mediul ambiant (răcire).

Folosind aproximația transferului de căldură controlat prin convecție, cu efectul neglijat al căldurii de cristalizare, distribuția temperaturii medii de-a lungul liniei de filare $\bar{T}(x)$ este dată de formula:

$$\bar{T}(x) \approx T_s + (T_0 - T_s) \exp \left[- \int_0^x \frac{n\pi d(x) \alpha^*(x) dx}{WC_p} \right] \quad (\text{VI.19})$$

în care:

- T_s este temperatura mediului de răcire (solidificare);
- α^* — coeficientul superficial de transfer al căldurii;
- C_p — căldura specifică;
- dx — diametrul variabil al unui filament individual.

Ecuația (VI.19) derivată de autor [78] este practic echivalentă cu soluțiile aproximative similare derivate de Andrews [79] și Kase și Matsuo [80, 81] —. După cum rezultă din gradientul logaritmice al temperaturii $[-d \ln (T - T_s)/dx]$ crește cu diametrul filamentului d și cu coeficientul de transfer al căldurii α^* și scade cu căldura specifică C_p și cu viteza de trecere W . Principala dificultate la calculele de transfer de căldură este legată de coeficientul α^* . Pot fi luate în considerare trei mecanisme pentru transferul căldurii de pe suprafața filamentului către mediul înconjurător și anume, radiația și convecția liberă și forțată. Ecuațiile corespunzătoare pentru α^* sînt indicate în tabelul VI.4 și anumite exemple de valori α^* pentru condiții tipice de filare din topitură sînt prezentate în tabelul VI.5.

TABELUL VI.4

Ecuații pentru calculul coeficienților de transfer de căldură pentru fire subțiri

Mecanismul transferului de căldură	Ecuația folosită pentru interpretarea procesului de filare din topitură	Bibliografia
Radiație	$\alpha^* = \text{const } (T^4 - T_s^4)/(T - T_s)$	(I) [78, 82]
Convecție liberă	$\alpha^* = \text{const } (\Delta T/d^5)^{1/8}$	(II) [83]
Convecție forțată	$Nu = 0,516 Pr^{0,3} Re^{0,43}$	(III) [78, 82]
Convecție forțată	$Nu = 0,764 Re^{0,38}$	(IV) [79]
Convecție forțată	$Nu = 0,42 Re^{0,334}$	(V) [80, 81]

Nu = numărul Nusselt, α^*/λ^0 , Re = numărul Reynolds, $\rho^0 V_a/\eta^0$; Pr = numărul Prandtl, $C_p^0 \eta^0 g/\lambda^0$; λ^0 = conductibilitatea termică; ρ^0 = densitatea, η^0 = viscozitatea; C_p^0 = căldura specifică a fluidului de răcire

TABELUL VI.5

Coeficienții de transfer de căldură în aer α^* calculați din ecuațiile din tabelul IV.4

Tipul de fier	Condițiile de filare α^* , kcal/m ² ·h·°C, calculat									α^* experimental
	d_L μm	V_L cm/s	Re	(I) ^a	(I) ^b	(II)	(III)	(IV)	(V)	
Păr subțire	313	525	38,5	13,4	6,4	66,5	169	230	107	59,2
Fir textil	95	1 666	112	13,4	6,4	148	880	1 136	502	—
monofilamentar										
Fir polifilamentar	40	1 250	35,4	13,4	6,4	254	1 275	1 740	811	—

(I)^a → $T = 550^\circ K = 277^\circ C$; $T_s = 250^\circ K = 27^\circ C$

(I)^b → $T = 380^\circ K = 107^\circ C$; $T_s = 250^\circ K = 27^\circ C$

În domeniul de temperatură folosit la filarea din topitură transferul de căldură este neglijabil, cu excepția porțiunii inițiale a jetului de polimer din apropierea filierei, dar și aici nu depășește câteva procente de α^*

pentru convecție. Convecția liberă este un mecanism de transfer de căldură tipic pentru sisteme staționare. Ținând seama că fibrele filate din topitură se mișcă cu viteză mare față de mediul înconjurător, este de așteptat ca coeficienții α^* calculați pe baza acestui mecanism să fie subestimați. Pe de altă parte, toate ecuațiile de transfer de căldură pentru convecție forțată (vezi tabelul VI.4) se bazează pe date empirice pentru fire staționare într-un curent gazos, mai curând decât pentru filamente care se mișcă axial într-un mediu staționar. Nu este prea clar dacă condițiile de mai sus pot fi considerate echivalente cu cele care apar în realitate la filarea fibrelor. Trebuie menționat că valorile numerice α^* calculate după diferite mecanisme (tabelul VI.5) diferă cu un factor de 2—8, ceea ce conduce la diferențe mari în interpretarea procesului de filare din topitură. Din păcate nu există soluții teoretice pentru coeficienții de transfer de căldură al firelor continue într-un mediu staționar și nici date experimentale directe pentru asemenea sisteme.

În ultimii ani au fost publicate noi încercări de a rezolva această problemă. Wilhelm [87] a pus la punct o nouă metodă cu radiații infraroșii pentru măsurarea temperaturii filamentelor în mers și a calculat coeficienții de transfer de căldură aparenti. Barnett [88] a folosit pentru același scop un interferometru polarizant. Sano și Nishikawa au făcut de asemeni vaste studii asupra coeficienților de transfer de căldură la fire subțiri [89, 90]. Kase și Matsuo [80, 81] care au dedus corelația pentru coeficienții de transfer de căldură pentru convecție forțată au studiat și efectul curgerii transversale a mediului de răcire, când se aplică camera de suflare. Coeficientul de transfer de căldură corectat pentru curgerea transversală suplimentară este :

$$\alpha^* \text{ corectat} = \alpha^* \text{ paralel} [1 + 8(V_v/V)^2]^{0,167} \quad (\text{VI.20})$$

unde :

V_v este viteza de curgere transversală și
 V — viteza de curgere axială.

Numărul foarte redus de date experimentale existente privind temperatura fibrelor în mers, nu poate da o soluție problemei coeficienților α^* . Ziabicki și Kedjierska [78] au măsurat temperaturile medii ale filamentelor poliamidice groase filate prin gravitate adică prin cădere prin propria greutate într-un calorimetru.

Coeficientul echivalent de transfer de căldură apreciat din temperaturile finale măsurate T_L după formula :

$$\alpha^*_{\text{echivalent}} = \frac{-C_p W \ln [(T_L - T_s)/(T_0 - T_s)]}{\pi \bar{d} L} = \left[1/L \bar{d} \int_0^L (\alpha^* d) dx \right] \quad (\text{VI.21})$$

în care diametrul mediu logaritmic

$$\bar{d} = (d_0 - d_L) / \ln (d_0/d_L)$$

este de ordinul valorilor calculate pentru convecție liberă (tabelul VI.5).

Această metodă nu poate fi însă aplicată la condiții de filare normale. Pentru măsurători de temperatură pe filamente în mers, Culpin și Madoc Jones [91] au construit un aparat termoelectric compus dintr-un termocuplu încălzit cu sistem compensator ce permite măsurarea temperaturilor de suprafață ale filamentelor în mers, cu condiția ca suprafața să fie întărită ca să nu se lipească. Unele măsurători de temperatură bazate pe această metodă au fost publicate de Thompson [67], Kase și Matsuo [80, 81] și Nishiumi [92]. Rezultatele experimentale pentru fibre polipropilenice comparate cu calculele teoretice bazate pe ecuația (VI.19) cu α^* din ecuația Kase-Matsuo [81] pentru convecția forțată (tabelul VI.4) sînt prezentate în fig. VI.27.

Este evident că temperaturile calculate sînt mai scăzute decît cele experimentale, sugerînd prin aceasta că valorile α^* au fost supraestimate.

Totuși efectul determinat experimental al variabilelor de filare asupra distribuirii temperaturii concordă calitativ cu calculele teoretice din ecuația (VI.19).

Pentru a obține o concordanță cantitativă între datele experimentale și cele teoretice, este necesară perfecționarea metodelor de măsurare a temperaturii ca și metode de apreciere precisă a coeficienților α^* de transfer de căldură.

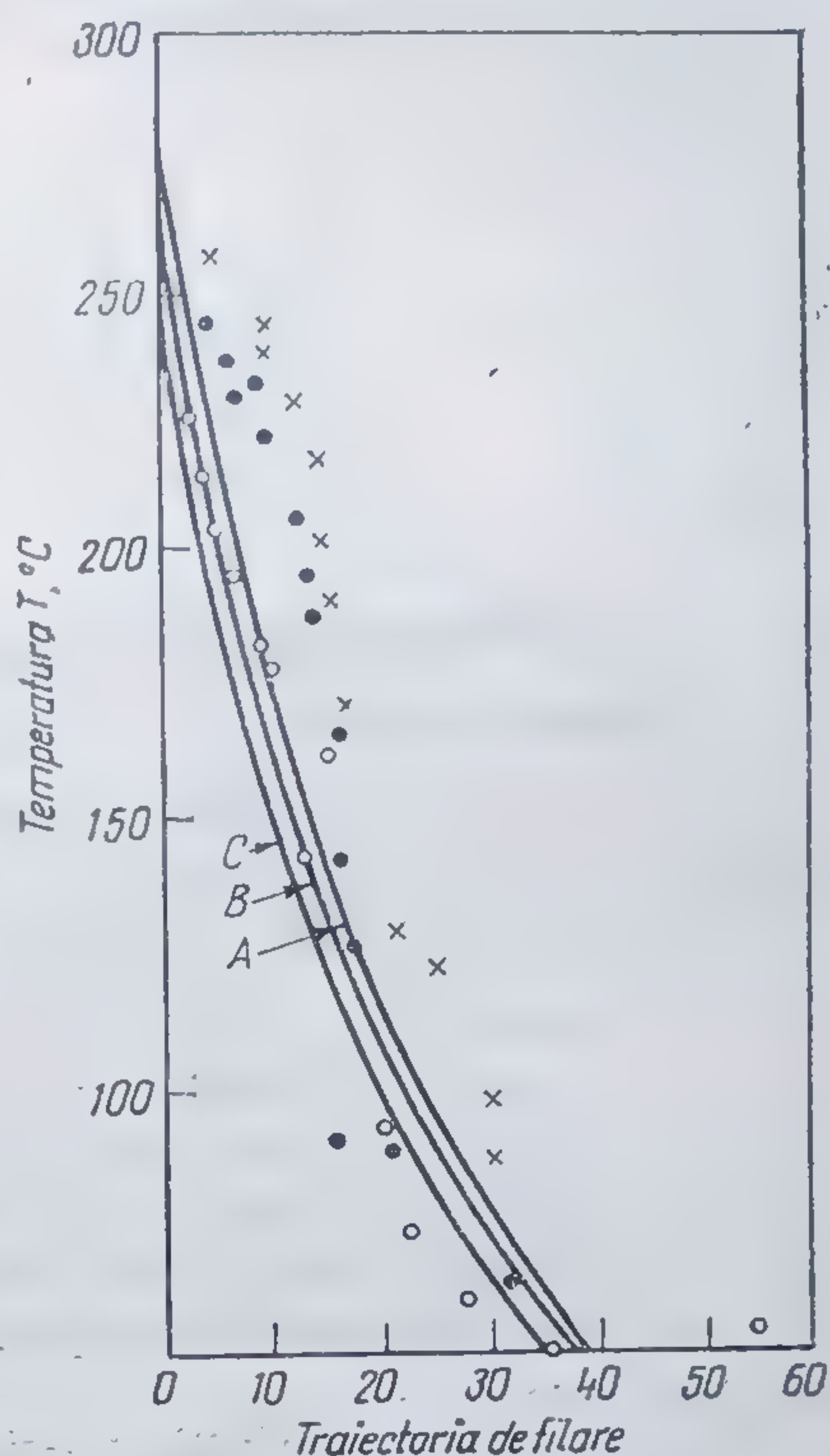


Fig. VI.27. Distribuția temperaturii de-a lungul traiectoriei de filare la trei filamente polipropilenice filate în condiții apropiate: (A) $T_0 = 270^\circ\text{C}$ (x); (B) $T_0 = 225^\circ\text{C}$ (o); (C) $T_0 = 240^\circ\text{C}$ (●).

VI.6.3. Profilul jetului de polimer și distribuția vitezei

Formarea jetului de polimer fluid și a filamentului, în condițiile de filare staționare, este determinată de cinetica solidificării legată de răcire. Modificarea diametrului jetului datorită alungirii este limitată la zona superioară a traseului filării, de obicei cu lungimea de 50—150 cm. În această „zonă de deformare” se formează dimensiunile finale ale filamentelor și cea mai mare parte a structurii fibrei. Deoarece polimerul mai este încă fluid (sau în orice caz plastic), jetul este sensibil la orice influență exterioară termică sau mecanică, astfel încît stabilizarea condițiilor exterioare în

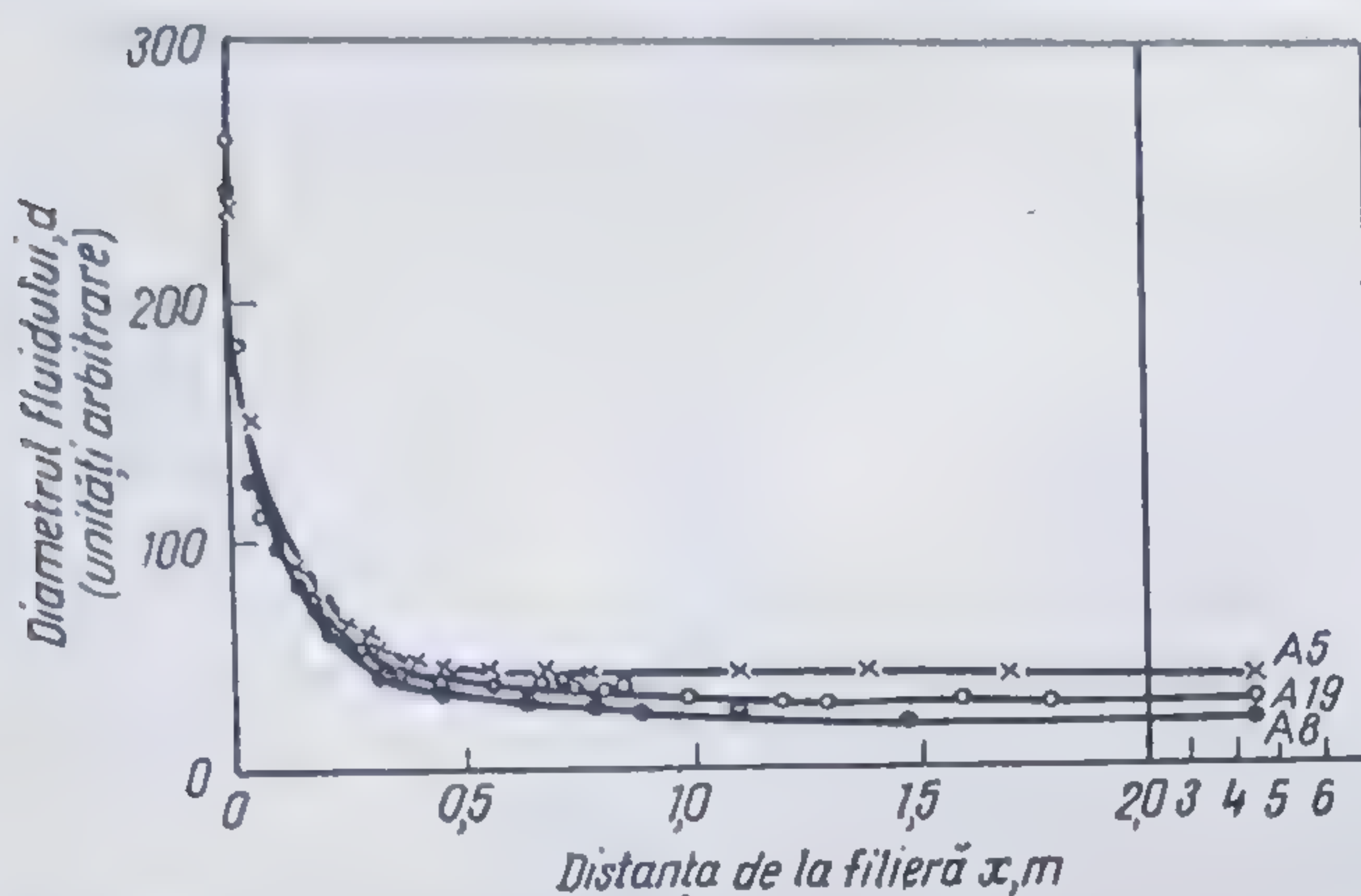


Fig. VI.28. Profiluri de monofilamente din poliamide 6 :
 $W_{const.} = 2,9 \text{ g/min}$; (A5) — $V_L = 214 \text{ m/min}$; (A19) — $V_L = 318 \text{ m/min}$;
 (A6) — $V_L = 656 \text{ m/min}$.

mentului individual, scade cu gradientul viscozității de tragere de-a lungul traiectoriei de filare $[d\eta^*/dx]$, și practic nu depinde de diametrul orificiului d_0 și de temperatura de extrudare T_0 în domeniul de câteva zeci de grade Celsius [69, 94, 95]. Camerele de răcire folosite la filarea din topitură, trebuie să asigure condiții de răcire cât mai constante posibil în zona de deformare.

Figura VI.29 și VI.30 prezintă distribuiri tipice ale vitezei axiale $V(x)$ și a gradientului de viteză paralel $q^* = (\partial V / \partial x)$ de-a lungul traiectoriei de filare, calculate din caracteristicile măsurate $d(x)$ (fig. VI.28) cu ajutorul ecuației de continuitate (1). Caracteristicile vitezei prezintă puncte de inflexiune, maximile corespunzătoare apărînd la gradientii de viteză. Această caracteristică a procesului de filare se datorește solidificării, cu cît este mai mare gradientul viscozității de tragere de-a lungul traiectoriei de filare $(d\eta^*/dx)$, cu atît este mai scurtă distanța între punctul de inflexiune și filieră și cu atît este mai mare gradientul de viteză maxim [93, 95]. Figurele VI.29 și VI.30 ne arată efectul umflării la filieră, care este evident ca un minimum de viteză în primii milimetri ai traiectoriei de filare.

Figura VI.31 arată gradientul axial de viteză q^* pentru un monofilament poliamidic, raportat la distanța de filieră x , într-o scară logaritmică aritmetică.

Pe baza caracteristicilor (q^* raportat la $\log x$) întreaga traiectorie de filare L , la filarea din topitură, poate fi împărțită în trei zone :

— umflarea la filieră (gradient de viteză negativ, $q^* < 0$) pentru $0 \leq x < l^*$;

— alungirea (zona de deformare) cu gradient de viteză pozitiv $q^* \geq 0$, pentru $l^* \leq x < l_\infty$;

această zonă este de primă importanță pentru tehnologia procesului. Figura VI.28 prezintă forme tipice ale filamentelor de nylon 6 [93]. Zona de deformare în care diametrul filamentului se modifică, se întinde pe circa 1 m din traiectoria de filare și crește în lungime cu viteza de depunere V_L . S-a stabilit pentru diferiți polimeri filați din topitură că lungimea zonei de deformare crește cu grosimea fila-

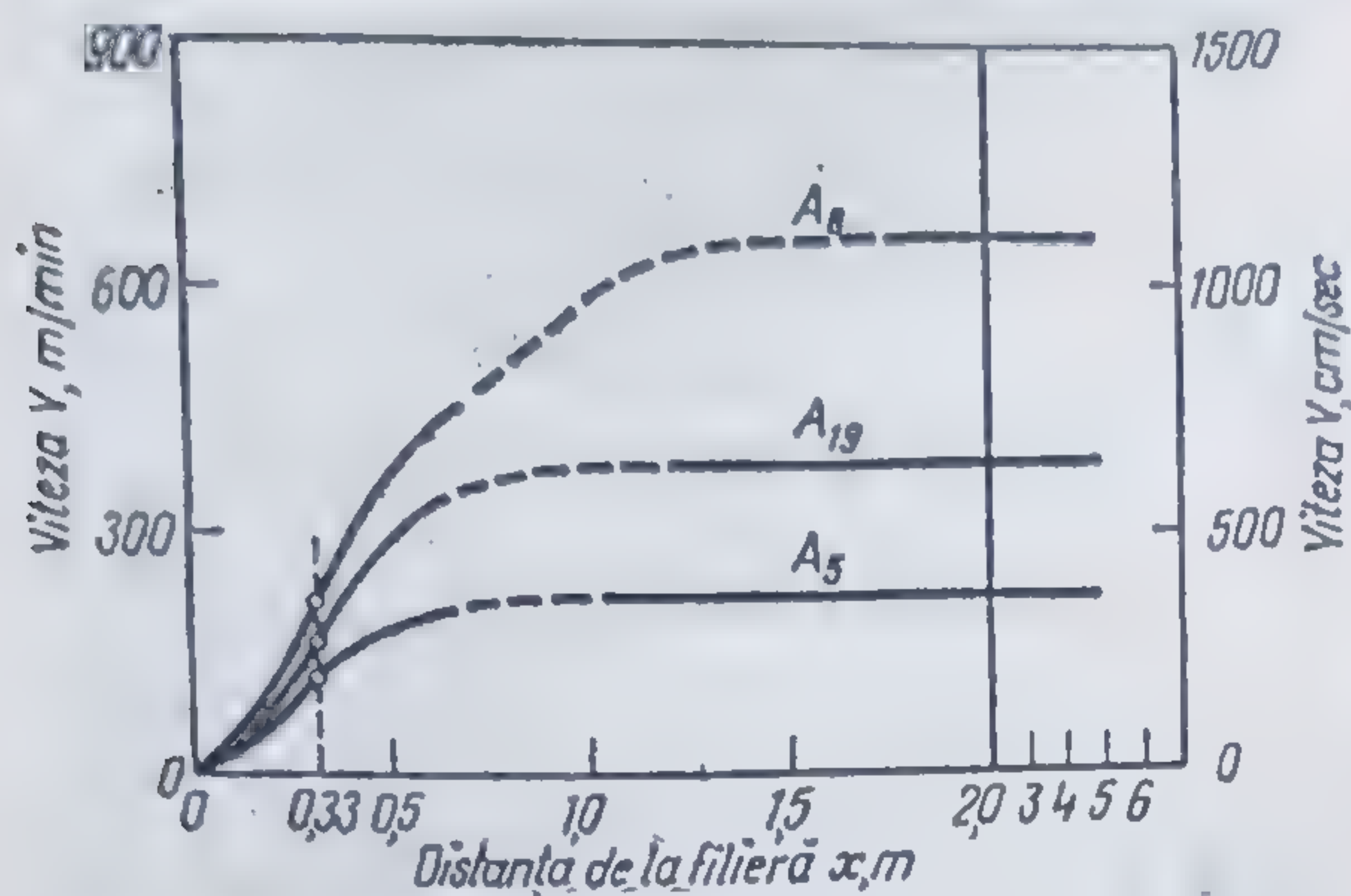


Fig. VI.29. Distribuirea vitezelor $V(x)$ la monofilamentele de poliamidă 6 în condițiile din fig VI.28.

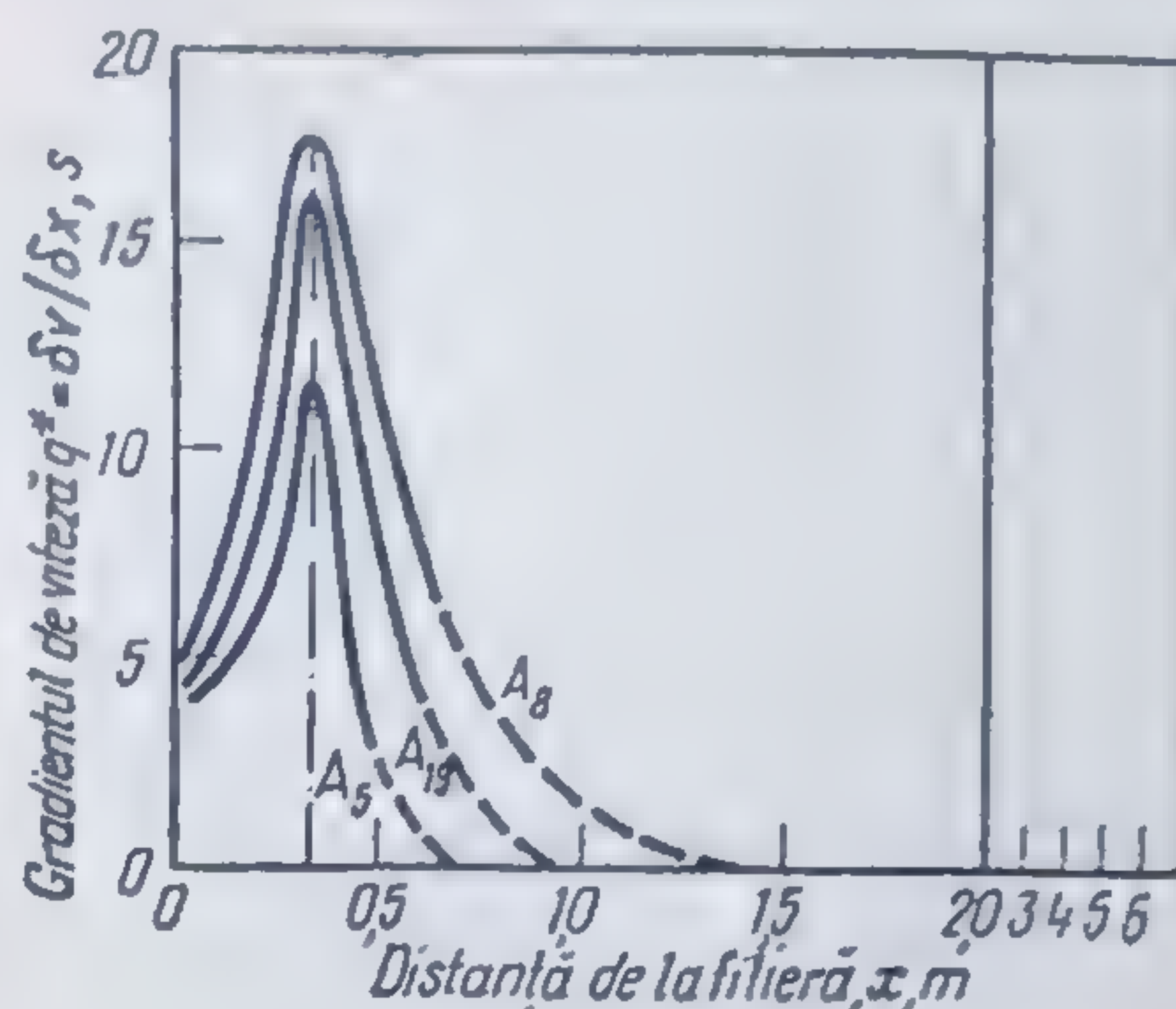
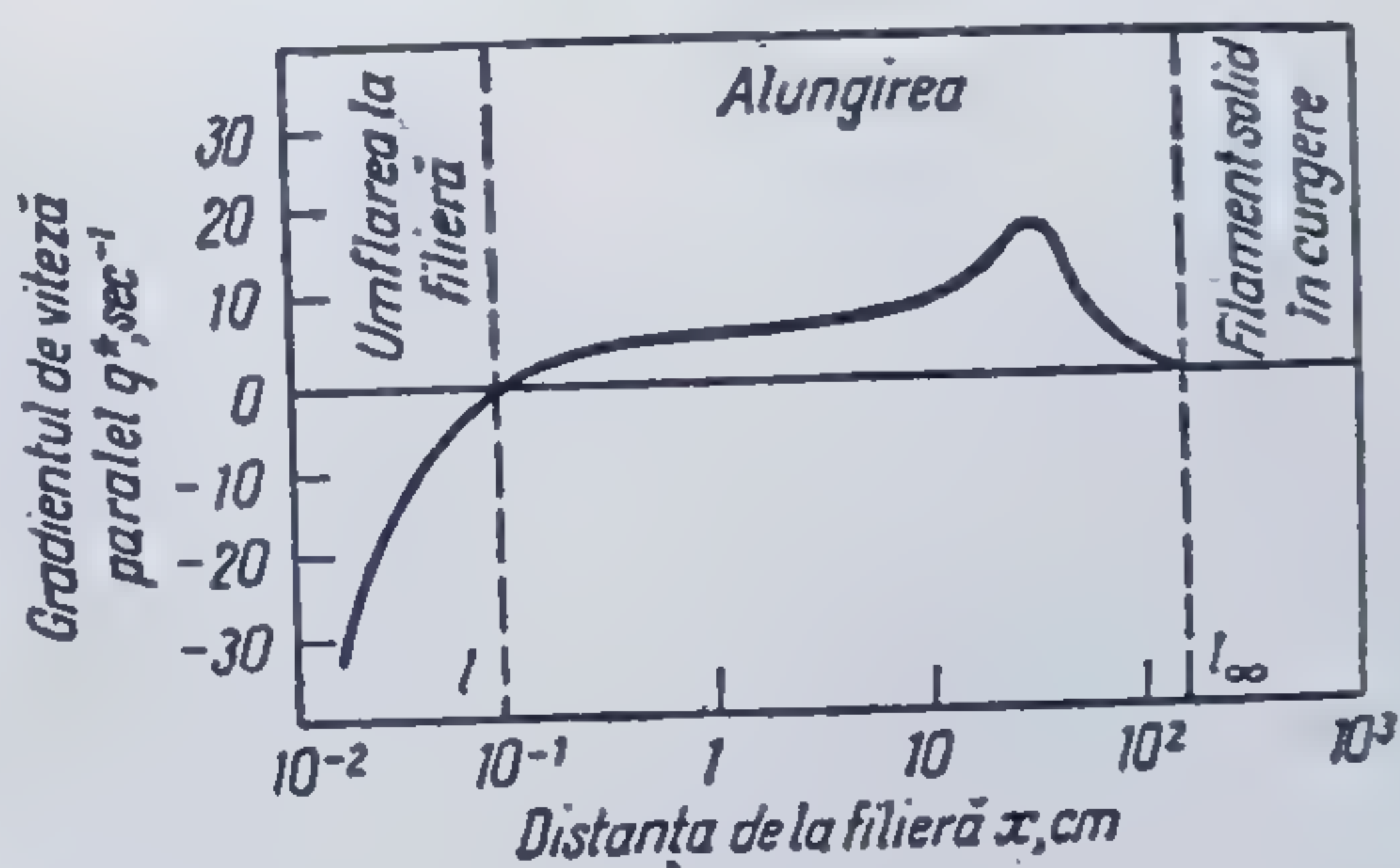


Fig. VI.30. Gradienți la viteză paralelă $q^*(x)$ pentru monofilament din poliamida 6, în condițiile din fig. VI.28.

Fig. VI.31. Viteză paralelă a monofilamentului din poliamidă 6 în condițiile din fig. VI.28, raportate la logaritmul distanței de la filieră.



— trecerea filamentului solid (gradient de viteză zero, $q^*=0$) pentru $l_\infty \leq x \leq L$.

După cum reiese clar din figura VI.31, l^* (distanța între raza maximă a filamentului și filieră) și l_∞ (distanța de la filieră la care raza filamentului este constantă) ating respectiv 1 mm și 1 m. Zonele individuale limitate de valorile l^* și l_∞ joacă roluri specifice importante în procesul de filare căci sînt legate de diferite condiții de curgere și influențează în diferite moduri structura și proprietățile fibrelor [68, 69].

Vorbind în general, ar trebui să fie posibil să se prezică teoretic forma jeturilor de polimer, în orice condiții de filare date. O soluție exactă a acestei probleme ar impune studiarea sistemului simultan de ecuații diferențiale, care implică echilibrul forțelor, transferul de căldură, ecuația reologică constitutivă și expresiile pentru caracteristicile reologice care depind de transferul de căldură, coeficientul α^* și temperatură (în primul rînd viscozitatea η^*).

Soluțiile acestei probleme ar trebui să țină seama de forța de fricțiune pe înveliș F_{aer} și de contribuția inerției F_{in} ; tensiunea superficială F_{sap}

TABELUL VI.6

Efectul condițiilor de filare asupra contribuțiilor individuale la forța de tragere.*

Variabilele de filare				Contribuția forțelor de tragere, dyne						Tensiunea de tragere, σ
V_L , cm/s	$W \cdot 10^3$, g/s	T_d , den	F_{ext}	$F_{grav}(0)$	Suma forțelor	$F_{tn}(0)$	$F_{surf}(0)$	$F_{aer}(0)$	$F_{rheo}(0)$	10^8 dyn/cm ²
554	4,83	78,5	245	39,3	284,3	24,3	2,8	50,0	207,2	3,2
4720	4,83	9,2	1470	4,5	1474,5	228,0	3,5	426,0	817,0	161,0
606	5,25	78,0	299	39,0	338,0	26,0	1,8	55,0	255,2	3,9
1438	12,60	78,9	306	39,4	345,4	148,0	1,8	141,1	54,5	4,0
1125	8,75	70,0	294	34,0	328,0	82,9	1,7	96,6	145,8	4,2

F_{ext} = forța de întindere externă
 F_{grav} = forța de gravitație
 F_{in} = forța de inerție
 F_{surf} = forța de întindere la suprafață
 F_{aer} = forța de frecare în aer
 F_{rheo} = forța reologică

* Bazate pe datele lui Ziabicki pentru policaproamidă, corectate pentru rezistența aerului. $T_0=275^\circ\text{C}$, $L=450$ cm.

și forța gravitațională F_{grav} au o importanță secundară pentru filamente destul de subțiri. Pentru a explica anumite probleme importante legate de filarea din topitură, au fost utilizate modele mai simple. Astfel, Cybulski și Gromadowski au rezolvat sistemul de ecuații considerînd ecuația echilibrului de forțe cu termenii de tensiune superficială și rezistența aerului neglijabili. Ei au ajuns la relația

$$F_{rheo}(x) = F_{ext} + F_{grav} - F_{in}. \quad (\text{VI.22})$$

S-a presupus de asemenea că $(\alpha^*) = \text{const}$. Rezultatele au fost în concordanță cu datele experimentale. Recent, Kase și Matesuo au studiat un model mai simplu, folosind ecuația echilibrului de forțe sub forma:

$$F_{rheo}(x) = \text{const} = F_{ext}. \quad (\text{VI.23})$$

Coeficienții de transfer de căldură α^* au fost calculați din aceste corelații ale autorilor pentru convecția forțată (tabelul VI.4) iar viscozitatea η^* din date empirice. Aceste rezultate nu sînt comparabile cu datele experimentale, cu toate că ele confirmă toate efectele observate la variabilele de filare. Pe lîngă efectele temperaturii de extrudere T_0 , titlul filamentului T_d și viteza de depunere V_L discutate mai sus, Kase și Matsuo au calculat teoretic funcțiile $A(x)$ (A fiind suprafața secțiunii transversale a filamentului filat din topitură) pentru diferite condiții de răcire. În figura VI.32 caracteristicile $A(x)$ calculate sînt raportate la diferite viteze

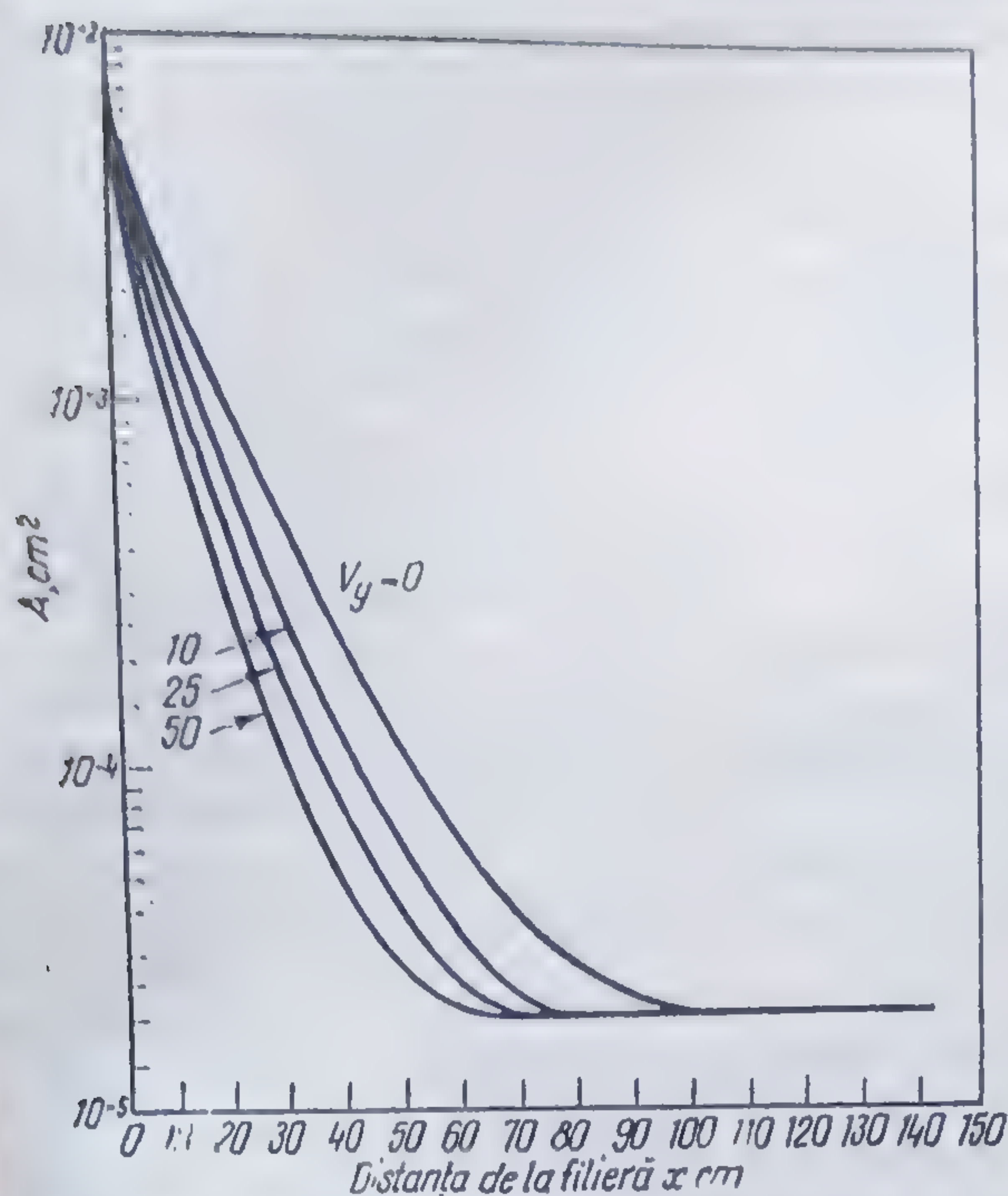


Fig. VI.32. Secțiunea transversală calculată $A(x)$ pentru filamentele polipropilenice, raportată la distanța de filieră x . Efectul curentului de aer transversal V_g , condiții de filare: $T_d = 12$ den, $V_L = 600$ m/min; $T_0 = 260$ °C; $T_g = 30$ °C.

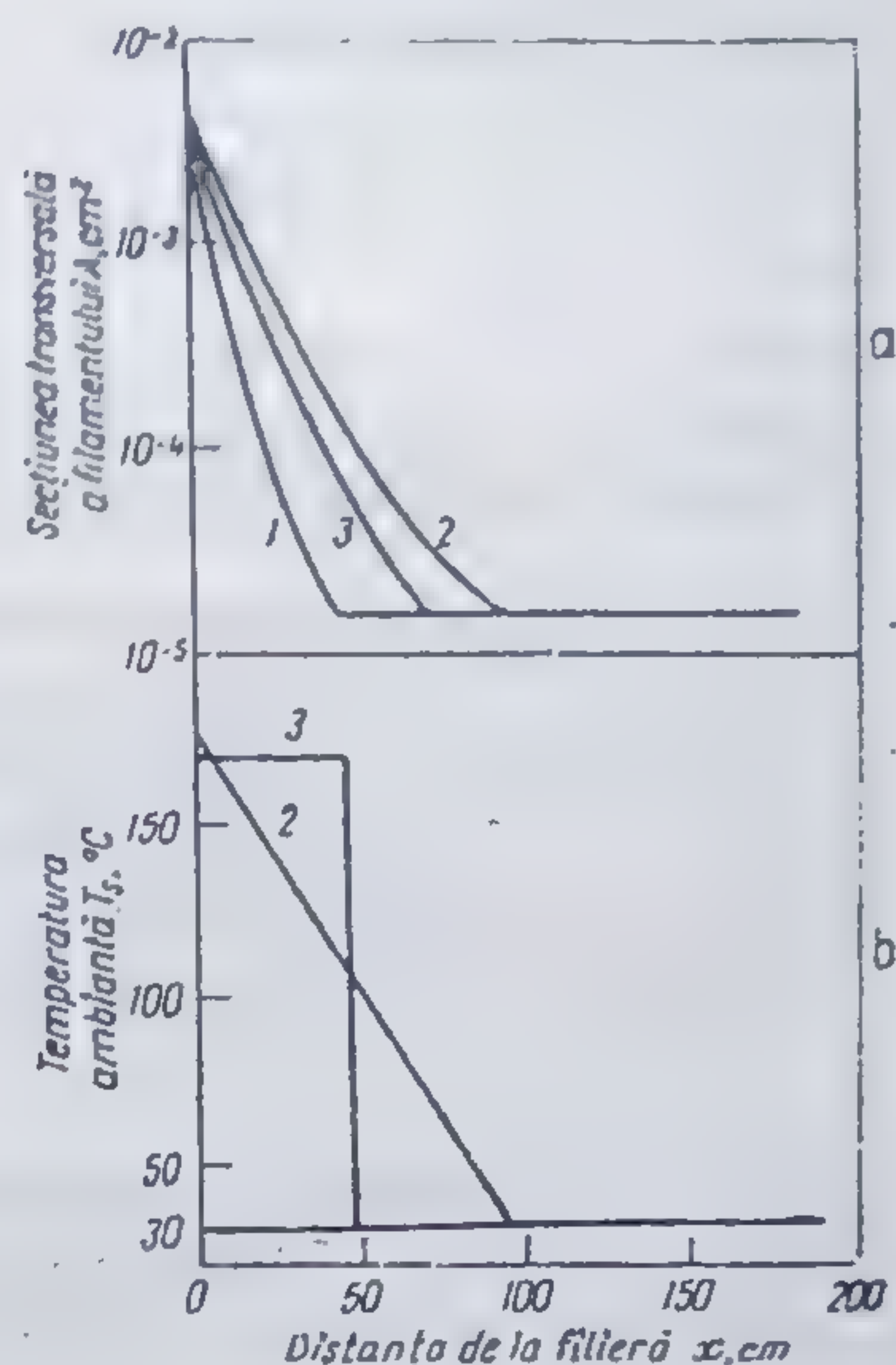


Fig. VI.33. Secțiunea transversală calculată $A(x)$ pentru filamente polipropilenice raportată la distanța de filieră x . Condiții de filare: $T_d = 12$ den, $V_L = 500$ m/min; $T_0 = 260$ °C (a). Funcțiile $A(x)$ (b) caracteristicile temperaturii aerului ambiant $T_g(x)$.

de curgere transversală a aerului. Scurtarea zonei de deformare prin creșterea vitezei V_g este foarte clară.

Aceste rezultate sînt foarte importante pentru construcția camerelor de suflare. Fig. VI.33 prezintă caracteristicile $A(x)$ calculate pentru diferite temperaturi ale mediului de răcire ambiant. În anumite cazuri cînd se produce o solidificare prea rapidă la filarea din topitură a materialelor visco-elastice, conducînd la rupere, se folosesc camere încălzite, sub filieră. Rezultatele prezentate în fig. VI.33 arată modul în care o asemenea cameră influențează profilul unui filament filat din topitură.

Kase și Matsuo [80, 81] au rezolvat numeric ecuația pentru $A(x)$ dependentă de timp, obținînd în acest mod informații cu privire la perturbările în procesul de filare, posibile în condiții nestaționare.

VI.6.4. Orientarea moleculară

Curgerea jetului de polimer însoțită de solidificare și deformare conduce la o oarecare alungire și orientare a macromoleculelor de-a lungul axei filamentului. Orientarea se produce atât la polimerii cristalini, cât și

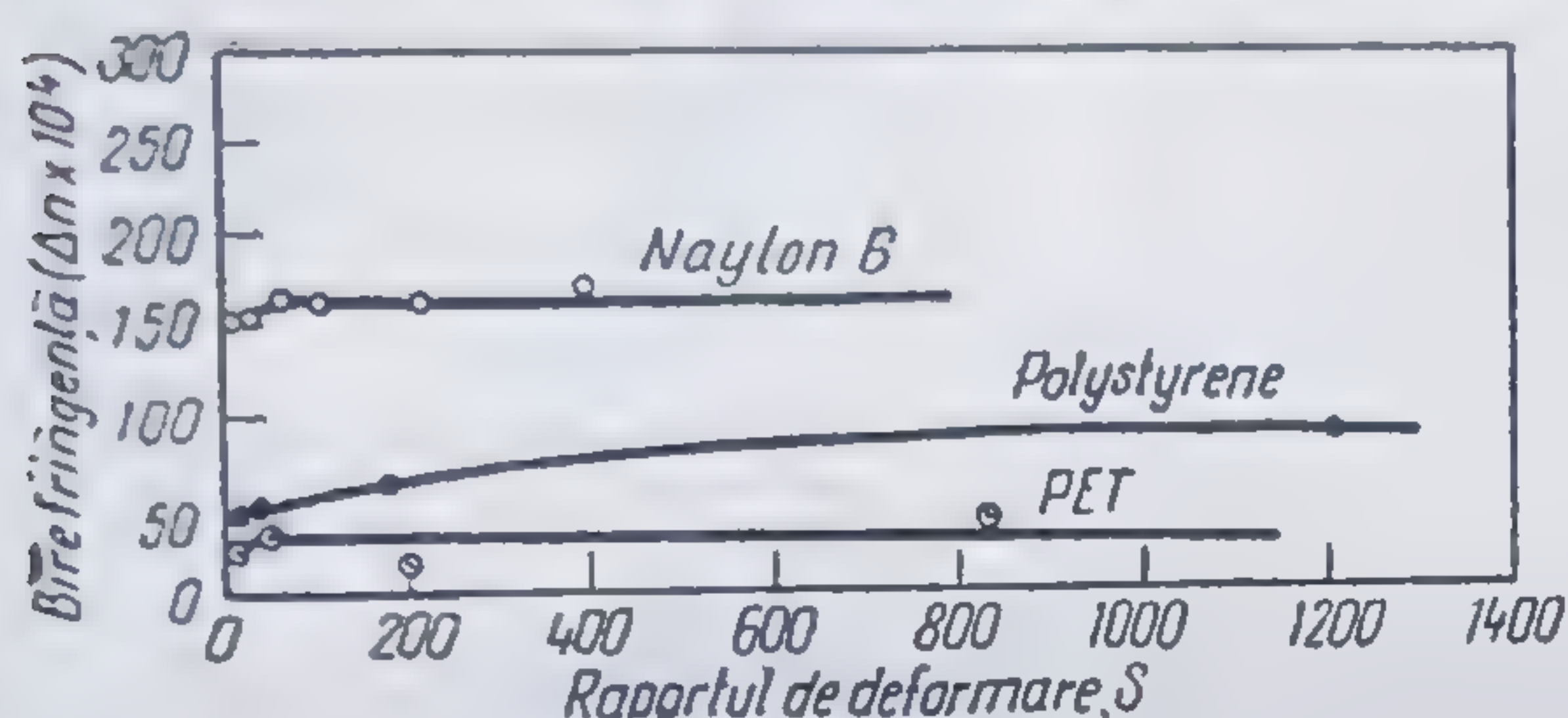


Fig. VI.34. Birefrința fibrelor filate din topitură și neetirate, raportată la raportul de deformare S . Viteza de depunere V_L și T_d sînt constante.

la cei amorfii, ea este indicată prin anizotropia diferitelor caracteristici fizice printre altele : birefrința optică, proprietățile mecanice etc. și este evidentă în roentghenograme. Cu toate că structura finală a fibrelor filate din topitură se formează în operațiile de etirare la rece și de tratare la cald, gradul de orientare și cristalinitatea

produse la filarea din topitură au o deosebită importanță pentru caracteristicile fizice ale fibrelor neetirate și finisate. Ținînd seama că gradul de orientare al fibrelor neetirate controlează procesul de etirare, este important să se știe care sînt variabilele de filare care influențează această caracteristică și în ce mod.

În ce privește orientarea la filare, din punct de vedere teoretic s-a arătat că orientarea se dezvoltă treptat de-a lungul traiectoriei de filare și se presupune că este controlată de două procese moleculare opuse : paralelizarea și deformarea elementelor structurale supuse la acțiunea cîmpului de viteză cu gradientul de viteză paralel și dezorientarea datorită mișcărilor termice browniene. Un mecanism de acest fel concordă cu datele experimentale. Figurile VI.34 și VI.36 prezintă efectele tipice ale variabilelor de filare asupra birefrinței ca o măsură a factorului de orientare total f_x la fibre de polietilentereftalat, nailon 6 și polistiren.

Se constată că la o viteză de depunere constantă V_L și la gro-

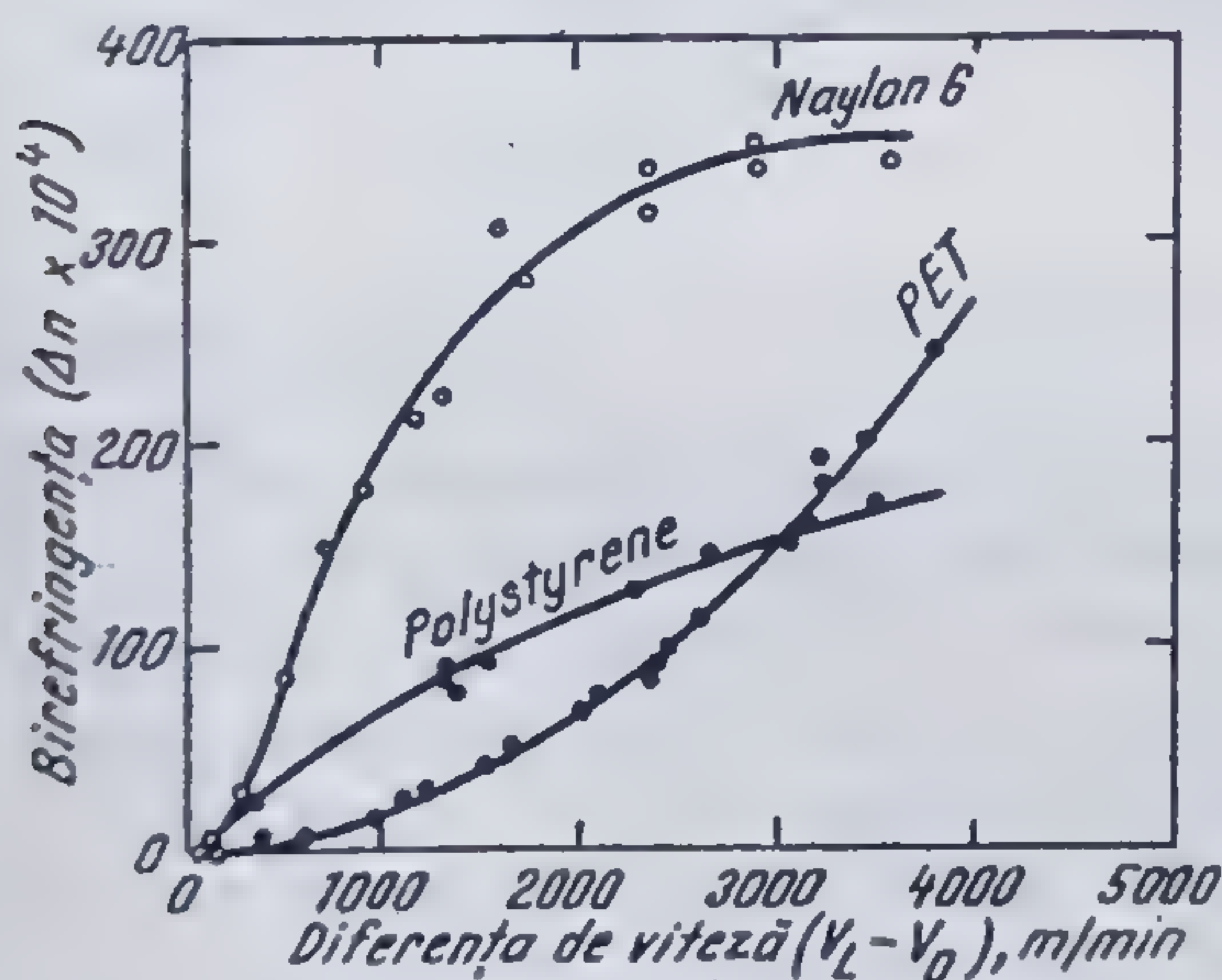


Fig. VI.35. Birefrința fibrelor filate din topitură, neetirate, raportată la diferența de viteză $[V_L - V_0]$. Viteza de lucru $W = \text{constat.}$ $S \sim V_L$.

sime constantă a filamentului individual T_d , birefrința Δn crește numai în mică măsură cu raportul de deformare S (fig. VI.35) se observă un efect diferit în cazul etirării la rece. Pe de altă parte Δn crește mult cu viteza de depunere V_L , atît la o viteză de lucru constantă W (fig. VI.36), cît și la grosime constantă a filamentului T_d . Totodată diametrul unui filament individual d_L la S și V_L constante, influențează puternic birefrința fibrelor neetirate. Același lucru se poate spune despre masa moleculară a polimerului M , conținutul de solvenți și plastifianți în topitură și alți factori legați de mobilitatea moleculară [97, 98].

Relațiile exacte între factorul de orientare f în condițiile de orientare în stare staționară, care intervin la filare și parametrii de filare sînt foarte complexe. Admițînd într-o primă aproximație că factorul de orientare f_{st} în stare staționară este proporțional cu produsul dintre gradientul de viteză paralel q^* și timpul de relaxare τ :

$$f_{st} \approx a \cdot q^* \cdot \tau \quad (\text{VI.24})$$

și că timpul de relaxare a stării staționare t_u^* este egal cu timpul de relaxare τ :

$$t_u^* \approx \tau. \quad (\text{VI.25})$$

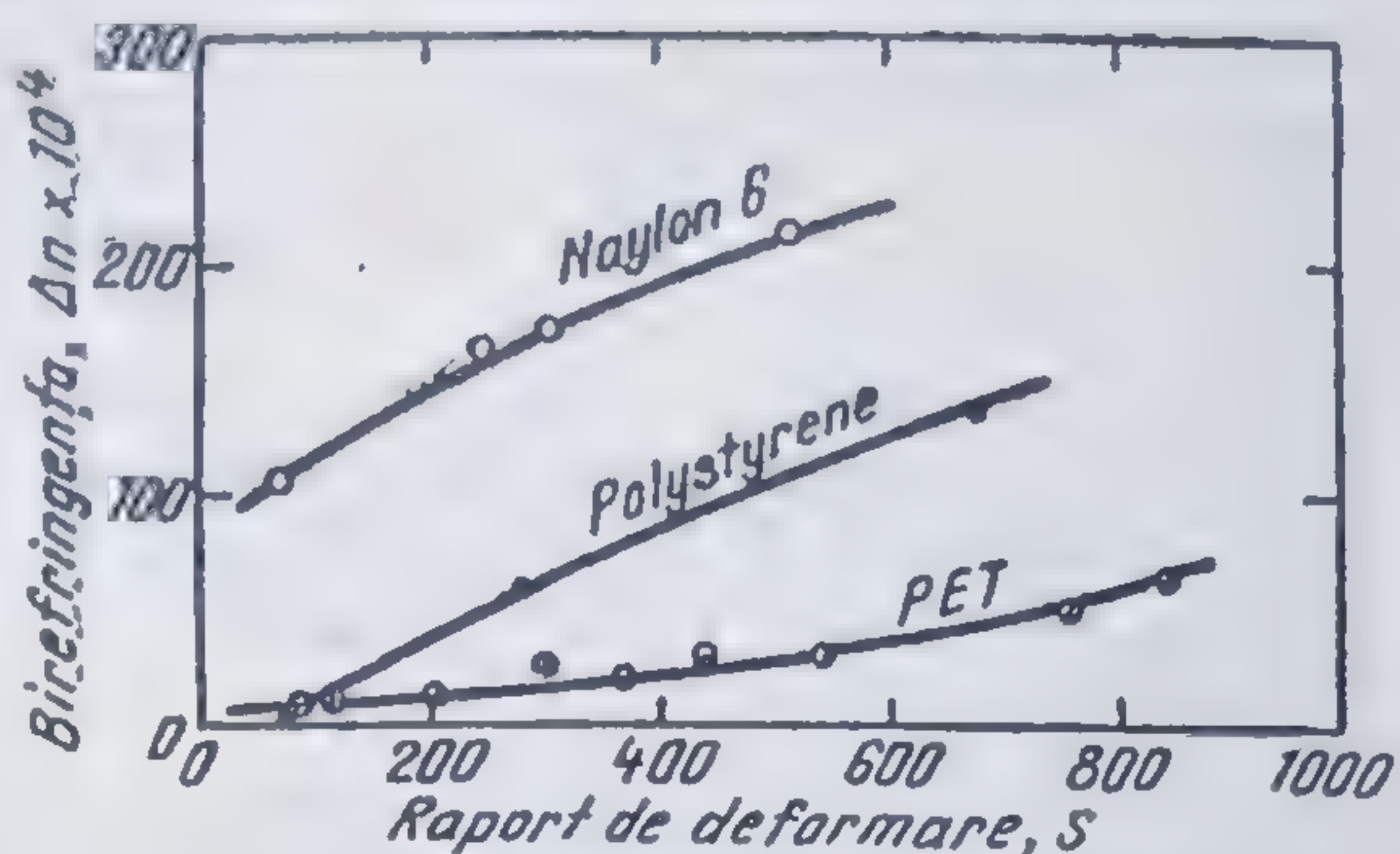


Fig. VI.36. Birefrința fibrelor filate din topitură, neetirate, raportată la inversul diametrului filamentului individual d_L^{-1} . Viteza de depunere V_L și raportul de deformare S , fiind constante.

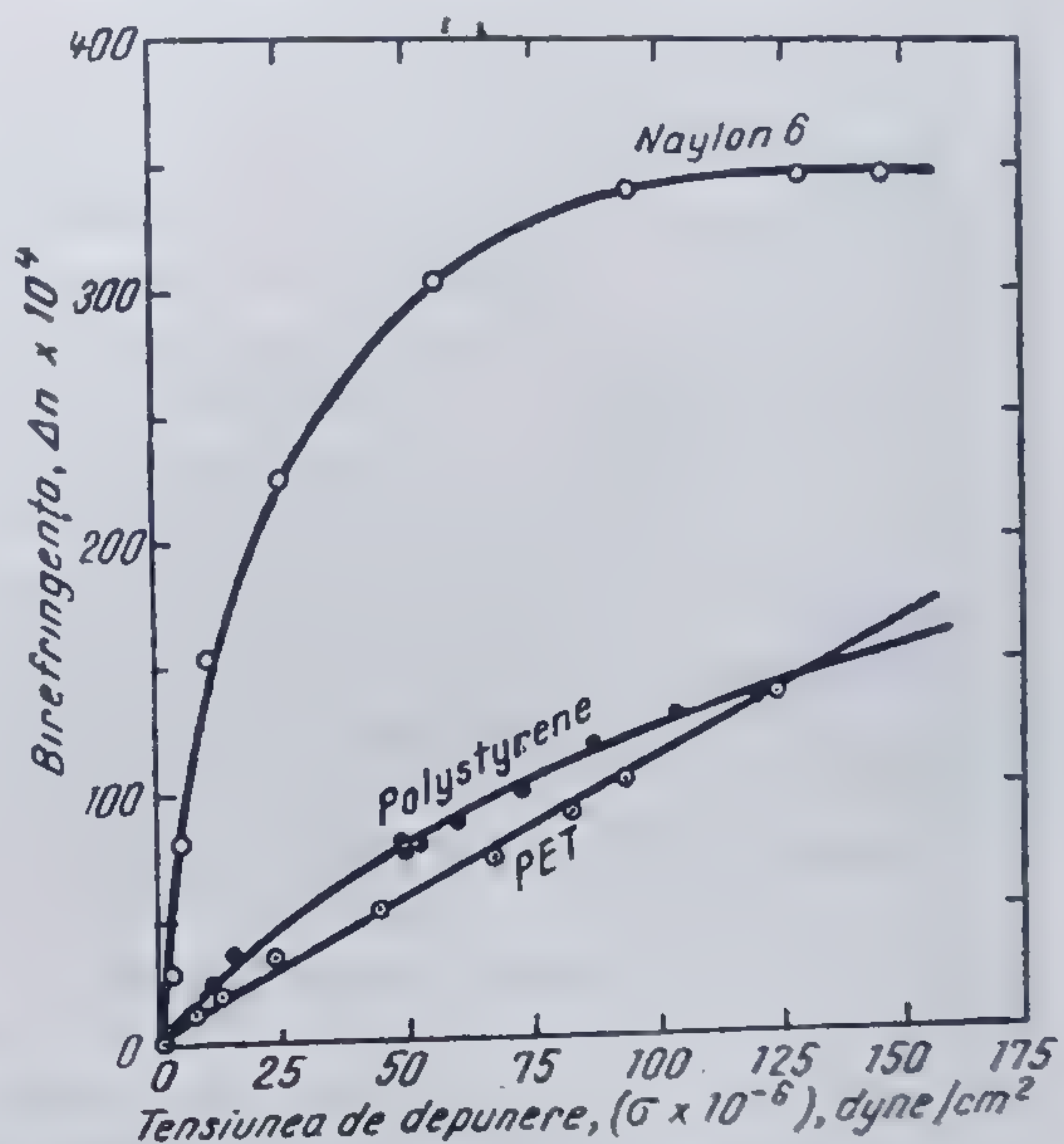


Fig. VI.37. Birefrința fibrelor filate din topitură, neetirate, raportată la tensiunea de depunere.

Se obține din formula generală pentru condiții neizoterme, ecuația simplă pentru $f(t)$:

$$df/dt + (1/\tau)f - aq^* = 0. \quad (\text{VI.26})$$

Trebuie menționat că o ecuație similară (pentru birefringență în loc de factor de orientare) a fost derivată în alt mod de Nishiumi [92]. Apoi ecuația (VI.26) a fost rezolvată împreună cu ecuația simplificată a echilibrului forțelor, ecuația (VI.23), obținându-se următoarea relație pentru $f(t)$ sau $f(x)$ [99]:

$$f(x) = a \exp(z_1) [Ei(-z_0) - Ei(-z)] \quad (\text{VI.27})$$

cu $z(x) = 1/q^* \tau$

și pentru valoarea finală la dispozitivul de depunere ($x=L$):

$$f(L) = a \exp(1/k\sigma) [(Ei(-S/k\sigma) - Ei(-1/k\sigma))] \quad (\text{VI.28})$$

în care E este alungirea, $k = [\tau/\eta^*]$ și a sînt constante determinate de caracteristicile moleculare ale polimerului respectiv, iar $\sigma = [(F_{ext}/A_L)]$ este tensiunea de tragere care acționează asupra liniei de filare la punctul de depunere ($x=L$). Ecuația (VI.28) confirmă efectul minor al raportului de deformare S asupra gradului de orientare, după cum s-a constatat experimental la diferite policondensate la care pentru o viteză V_L constantă și o viteză de lucru W constantă, tensiunea practic nu se modifică cu raportul de deformare. Pe de altă parte, efectul lui S asupra birefringenței hidrocarburilor polimere este însoțit de o creștere a tensiunii de tragere. Ecuația (VI.28) mai explică o altă relație observată experimental, între variabilele de filare și birefringență, deși, din cauza simplificărilor introduse, nu poate da rezultate cantitative exacte, în special pentru valori mari ale lui $(q^* \tau)$. Unele relații experimentale între birefringență și tensiune sînt prezentate în fig. VI.37.

Ecuația (VI.28), împreună cu ecuația corespunzătoare pentru forța de tragere exterioară F_{ext} , permite să se prezică dependența factorului de orientare f al fibrelor „proaspăt filate” de variabilele de filare „primare” (tensiunea de tragere σ este o variabilă „rezultantă”).

Este evident că aproape toate datele experimentale asupra birefringenței concordă cu aprecierile teoretice pentru factorul de orientare f . Fac excepții studiile lui Manabe asupra efectului temperaturii ambiante T_s [100] și studiile lui Higgins-Bryant asupra efectului vitezei de depunere V_L la W constant [101]. Trebuie menționat că în realitate birefringența depinde la fel de mult de orientare ca de gradul de cristalinitate al fibrelor. O creștere a birefringenței într-un anumit domeniu de temperaturi ambiante T_s , așa cum a observat Manabe s-ar putea datora creșterii simultane a gradului de cristalinitate ν mai curînd decît creșterii factorului de orientare f (tabelul VI.7).

TABELUL VI.7.

Efectul condițiilor de filare asupra cristalinității fibrelor filate din topitură

Polimeri	Parametri studiați	Variabilele de filare										Cristalinitatea teoretică, v	Densitatea obținută ρ	
		Primare						Secundare						
		T_0	T_s	condiții de răcire	d_0	W/n	V_L	L	d_L	V_0	S			
Polietilenă	W	=	=	=	=	↑	=	=	↑	↑	↓	↑	↓	
	W, d_0	=	=	=	↑	↑	=	=	↑	=	=	↑		
	V_L	=	=	=	=	=	↑	=	=	=	↑	↓		
	V_L, d_0	=	=	=	↓	=	↑	=	↓	↑	=	↓		↑
Polipropilenă	V_L, W	=	=	=	=	=	↑	=	↓	=	=	↓	↑(≈)	↓
	$d_0, (S)$	=	=	=	↑	=	=	=	=	↓	↑	↑		
Polipropilenă, polietilenă	T_0	↑	=	=	=	=	=	=	=	=	=	↓	↓	
Polietilenă, polipropilenă	T_s	=	↑	=	=	=	=	=	=	=	=	↑	↓	
Polietilenă, polipropilenă	Intensitatea de răcire	=	=	α^* ↑	=	=	=	=	=	=	=	↓	↓	
	L	=	=	=	=	=	=	↑	=	=	=	↑(≈)	depinde de sist. respectiv.	
	Masa moleculară	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=			
	Adăugarea de plastifiant ($\tau, E\eta$)	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=			
	Adăugare de pigmenți	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	↑		

↑ parametrul crește; ↓ parametrul scade; = parametrul rămâne constant; ≈ parametrul rămâne aproape constant.

Se poate spune același lucru despre lipsa de influență a vitezei de depunere V_L și a raportului de deformare S asupra birefringenței fibrelor polietilenice, la care creșterea factorului de orientare f poate fi compensată de scăderea cristalinității v .

VI.6.5. Cristalinitatea

Cristalinitatea este un alt factor care, împreună cu orientarea, influențează puternic caracteristicile fizice ale fibrelor neetirate și comportarea lor la etirare. S-a arătat că structura cristalină, gradul de cristalinitate v și morfologia zonelor cristaline sînt strîns legate de condițiile de filare, în primul rînd de relațiile *temperatură-timp*.

Ținînd seama că soluțiile exacte ale ecuațiilor cineticii de cristalizare la filarea din topitură ar fi prea complicate și greu de urmărit, se discută

un model simplificat, pentru a descrie cristalizarea din punct de vedere al variabilelor de filare, așa cum s-a făcut pentru orientarea moleculară. Orice polimer cristalizabil poate fi caracterizat prin constanta de viteză de cristalizare dependentă de timp $K(T)$, definită prin inversul jumătății de timp de cristalizare (fig. VI.37). Viteza de cristalizare K este egală cu zero peste temperatura de topire T_m și sub o anumită temperatură limită, în aparență apropiată de temperatura de tranziție vitroasă. Mai departe vom defini lățimea pe jumătate a curbei de viteză de cristalizare $D = T_1 - T_2$ și cristalinitatea cinetică, G rezultând din integrala :

$$G = \int_{T_g}^{T_m} K(T) dT \approx K^* \cdot D \quad (\text{VI.29})$$

în care K^* este viteza maximă de cristalizare (fig. VI.38).

Cristalinitatea cinetică determină gradul de cristalinitate obținut pentru un anumit material supus la răcire, de la T_m la T_g , cu o viteză de răcire de o unitate, cu condiția ca cristalizarea să fie cvasi-izotermă și cvasi-staționară. Gradul de cristalinitate ν a două materiale diferite răcite cu o

viteză de răcire egală (și constantă) va depinde de G . Datele privind cristalizarea cinetică pentru diferiți polimeri au fost reunite în tabelul VI.8. Pe baza datelor din tabelul VI.8. se pot presupune efectele cristalizării în condiții neizoterme pentru diferite materiale. Astfel, ar fi de așteptat că la aceeași viteză de răcire (constantă) gradul de cristalinitate al naylonului 6,6 să fie de 60—120 ori mai mare decât al polietilenterftalatului respectiv ($G = 133$ și $0,53—1,0$) și de circa 20 ori mai mare decât al naylonului 6 ($G = 6,66$). Acest model simplu nu ține seama de numeroase fenomene importante care se produc în condiții neizoterme, ca nuclearea atermică și efectele de stare nestaționară discutate în teoria mai exactă și ca atare nu poate da rezultate cantitative precise în special pentru gama de viteze de răcire foarte mari și grade de cristalizare foarte ridicate.

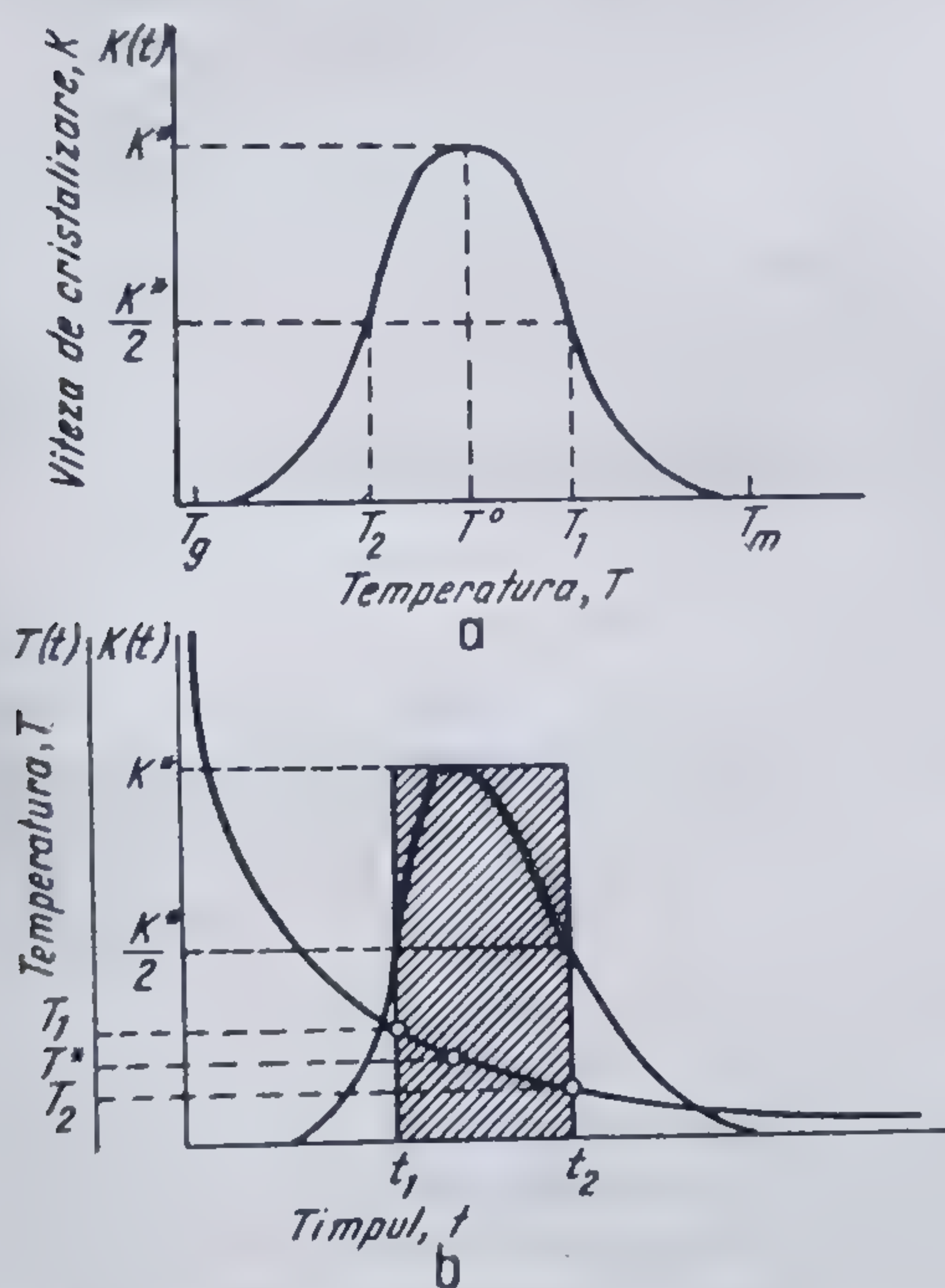


Fig. VI.38. Caracteristicile vitezei de cristalizare :

a — temperatura dependentă de viteza de cristalizare $K(t)$; b — curba de răcire $T(t)$ și viteza de cristalizare dependentă de temperatură $K(t)$.

Pentru a aprecia efectele cristalizării neizoterme la filarea din topitură, se va stabili gradul de cristalinitate aproximativ din relația :

$$v \approx \int_0^{t_L} K [T(t)] dt \approx \approx K^* (t_2 - t_1) \quad (\text{VI.30})$$

în care t_L este timpul corespunzător pentru ca un element din filamentul în mers să atingă dispozitivul de depunere ($x=L$)

$$t_L = \int_0^L dx/V \quad (\text{VI.31})$$

t_1 și t_2 respectiv sînt timpurile corespunzătoare atingerii temperaturii T_2 și T_1 (figura VI.38, b).

Aproximația [86] este valabilă cînd cristalizarea începe la sau peste temperatura de topire și se termină la sau sub temperatura de tranziție vitroasă, adică atunci cînd sînt satisfăcute următoarele condiții :

$$T_0 \geq T_m \quad (\text{VI.32})$$

$$T_L (\approx T_s) \leq T_g \quad (\text{VI.33})$$

Semnificația geometrică a acestor condiții este de asemenea evidentă în fig. VI.38, b.

Prima condiție, cea a ecuației (VI.32), este totdeauna satisfăcută la filarea din topitură, a doua condiție, ecuația (VI.33) este echivalentă cu condiția de stabilitate cinetică a structurii cristaline la temperatura T_L (sau temperatura mediului ambiant T_s) și este

TABELUL VI.8.

Caracteristicile de cristalizare pentru diferiți polimeri

Polimer	T_m^* °K	T_m^* °C	T^* °C	T_1^* °C	T_2^* °C	D °C	K_s^* s ⁻¹	G °C/s	T_g^* °C	Referințe bibliografice
Cauciuc	303	30	-24	-12,2	-34,6	-22,4	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$	-75	Wood și Bekkedahl
Propilenă izotactică	453	180	(65)	(95)		(60)	0,55	33	-20	Magill
PET	540	267	190	222	158	64	0,016	1,0	+67	Cobbe și Burton
Naylon 6	500	228	180	207	147	60	0,0088	0,53	+45	Rybnikar
Naylon 6,6	537	264	145,6	169,4		(47,6)	0,14	6,66	+45	Magill
Polistiren izotactic	513	240	(150)	(190)	150	(80)	1,66	133	+45	Magill
			170	190		40	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,148	+100	Boon

Valorile în paranteze au fost extrapolate din date experimentale care acoperă un domeniu de temperatură mai îngust și de aceea trebuie considerate ca aproximative.

T_g = temperatura de tranziție vitroasă ;

T_m = temperatura de topire ;

T^* = temperatura corespunzătoare vitezei maxime de cristalizare ;

$D = (T_1 - T_2)$, lățimea pe jumătate a curbei de viteză de cristalizare ;

$K^* = K(T^*)$ viteza maximă de cristalizare ;

K = viteza de cristalizare ;

$G = K^* D$ cr stalinitatea cinetică.

satisfăcută pentru material cu temperaturi de tranziție suficient de ridicate (poliester, polistiren) și nu este satisfăcută pentru policlorura de viniliden ($T_g = -17^\circ\text{C}$) sau propilenă ($T_g = -18^\circ\text{C}$), care după cum se știe, cristalizează la temperatura ambiantă.

Folosind relația temperatură-timp, din ecuația (VI.19), cu d și α^* corespunzând punctului de temperatură T^* (temperatura la viteza maximă de cristalizare), se obține pentru gradul de cristalinitate [102]:

$$v(t_L) \approx K^* \frac{\rho C_p \cdot d(T^*)}{4\alpha^*(T^*)} \ln \frac{T^* + D/2 - T_s}{T^* - D/2 - T_s} \quad (\text{VI.34})$$

Din ecuația (VI.34) rezultă că gradul de cristalinitate al fibrei „proaspăt filate” v/t_L , depinde de caracteristicile materialului K^* , D și T^* (crește cu K^* și D și scade cu T^*), cât și de parametrii legați de viteza de răcire ($\alpha/\rho C_p$) și de T_s . Efectul variabilelor cinetice de filare V_0 , V_L , W este legat de diametrul filamentului în punctul corespunzător temperaturii $T^* - d(T^*)$ și de coeficientul de transfer de căldură în acest punct, $\alpha^*(T^*)$. Rezultatele unei analize a influenței diferitelor variabile ale filării asupra gradului de cristalinitate v a fibrelor neetirate pe baza ecuației (VI.32), împreună cu o distribuție simplificată a vitezei, sînt prezentate în tabelul VI.8. Se cunosc date experimentale cu privire la relația între gradul de cristalinitate și condițiile de filare.

Datele experimentale sînt în concordanță cu aprecierile teoretice, în afară de două excepții. Trebuie menționat că tratamentul simplificat de mai sus (ecuația VI.32) nu ia în considerare efectele tensiunii și orientării posibile în sistemele macromoleculare. Diacik [103] și colaboratorii săi au constatat că densitatea fibrelor polipropilenice crește odată cu viteza de depunere, ca și birefringența și factorul de orientare în raze X. Efectele secundare ale orientării și tensiunii pot să explice eventual creșterea de densitate observată.

De obicei, factorii principali care determină cristalinitatea fibrelor filate din topitură (neetirate), sînt cei legați de răcire, coeficienții de transfer de căldură (tipul de mediu de răcire, viteza de suflare a aerului etc.), temperatura mediului de răcire T_s și diametrul filamentului individual d^{Δ} proporțional cu inversul suprafeței specifice. Celelalte variabile au o importanță secundară. Cealaltă grupă de factori este legată de polimerul însuși. Se pare că viteza maximă de cristalizare $K^* \rightarrow K^*$ și deci cristalinitatea ar crește prin adaos de agenți de nucleare, cu pigmenți organici și anorganici [104] etc. Nu există însă date experimentale privind asemenea efecte în condițiile filării din topitură.

Efectul variabilelor de filare asupra cristalinizării nu se limitează la gradul de cristalinitate. Este de așteptat ca și dimensiunea cristalelor și morfologia lor să fie determinate de condițiile de filare, viteza de răcire este și aici factorul cel mai important. Există însă un număr foarte redus de date experimentale cu privire la acest subiect. De obicei fibrele filate din topitură prezintă o morfologie nesferulitică, au fost observate forme

morfologice mari (sferulite), în mod sporadic, numai în fibre din polimeri care cristalizează rapid în condiții de răcire înceată [105, 106].

Altă problemă este cea legată de structurile rețelelor cristaline ale fibrelor filate din topitură. S-a stabilit în diferite cazuri că formele structurale în fibrele proaspăt filate diferă de cele obținute în mostrele cristalizate încet din topituri sau soluții, sau etirate la rece sau tratate la cald. Un exemplu de asemenea diferență este polipropilena izotactică, care formează structuri paracristaline hexagonale la filarea din topitură cu viteze de răcire suficient de mari și formează structuri cristaline monoclinice, dacă este supusă la răcire înceată [107]. Se observă o comportare similară la polycaproamidă (nylon 6) forma mezomorfă (hexagonală β sau γ) apare la filarea din topitură, iar forma cristalină α (monoclinică) apare la răcire înceată sau la etirarea la rece și în tratamentul la cald [108, 111]. Structura modificării produse în timpul filării din topitură depinde și de natura mediului de răcire folosit (aer, abur, lichid, băi etc.), precum și de gradul de orientare moleculară respectiv [112, 113]. Ishizuka și colaboratorii săi au observat la fibrele polipropilenice filate din topitură două modificări structurale pentru care au fost propuse configurații de catene întinse și îndoite. S-a stabilit că creșterea orientării la filare este însoțită de o creștere a conținutului de formă întinsă.

Cristalinitatea fibrelor „proaspăt filate” se schimbă în operațiile de prelucrare ulterioare. Ea se modifică în procesul de etirare și crește de obicei în timpul tratamentului la cald, care mărește totodată dimensiunea medie și gradul de perfecțiune al cristalelor. Uneori tratamentul la cald este însoțit și de o transformare structurală (nylon 6, polipropilenă). Fibrele filate în stare amorfă, suprarăcite (poliesterice, polistirenice), cristalizează în timpul etirării și tratamentului la cald. Diferențele între cristalinitatea fibrelor neetirate și tratate la cald reiese clar din roentghenograme. Deși structura fibrelor proaspăt filate se modifică radical în operațiile ulterioare de prelucrare, structura inițială influențează puternic condițiile de etirare și în mod indirect controlează structura și proprietățile materialului finit.

Modificarea cristalinității fibrelor „proaspăt filate” se poate produce și în timpul condiționării, înainte de etirare. Din punct de vedere teoretic ar fi de așteptat ca materialele la care temperatura de tranziție vitroasă T_g este mai ridicată decât temperatura mediului ambiant T_s (mai precis temperatura de condiționare), să fie stabile din punct de vedere cinetic (viteza de cristalizare $K=0$, fig. VI.38, a). Este bine cunoscut că fibrele de policlorură de viniliden ($T_g = -17^\circ\text{C}$) suprarăcite în timpul filării, cristalizează imediat înainte de depunere, spre deosebire de fibrele poliesterice ($T_g = +67^\circ\text{C}$) și polistirenice ($T_g = +100^\circ\text{C}$), care sînt practic stabile în stare amorfă. Temperaturile de tranziție vitroasă ale nylonului 6 și 66 sînt considerate de obicei de ordinul a $40-50^\circ\text{C}$ [114, 115]. Fibrele filate din topitură din acești polimeri suferă însă modificări de structură prin condiționare la temperatura ambiantă. Aceste modificări urmărite cu raze X și prin metode optice [116, 117] par să fie legate de cristalizarea

în continuare, indusă de apa absorbită din atmosferă. Acest efect al cristalizării ulterioare este probabil cauza lipsei totale de influență a condițiilor de filare asupra densității fibrelor de nylon 6 neetirate, observată recent de Wasiak și colaboratorii [118].

VI.6. Efectul orientării și cristalinității asupra comportării fibrelor neetirate

Structura fibrelor proaspăt filate este strâns legată de proprietățile lor fizice și ca urmare influențează procesul de etirare și caracteristicile textile ale materialului finit. Atît gradul de cristalinitate ν (caracterizat prin densitatea ρ sau prin difracția radiațiilor X) cît și gradul de orientare, influențează proprietățile mecanice ale fibrelor și anume tensiunea la întindere în timpul etirării σ^* , rezistența la rupere R , alungirea la rupere E , modulul de elasticitate, raportul maxim de etirare etc. Anumite relații tipice sînt prezentate în figurile VI.39, VI.40. Figura VI.39 prezintă corelația între rezistența la rupere R și alungirea de rupere E , precum și birefringența Δn a fibrelor poliamidice și poliesterice neetirate. Este evident că o creștere a orientării (birefringența) conduce la creșterea rezistenței la rupere și la scăderea alungirii. La viteze de filare și de răcire suficient de mari și deci grade de orientare ridicate este posibil în principiu să se obțină fibre care nu mai necesită o etirare ulterioară (alungire de rupere 20—60%) [70, 72, 73, 119, 120]. Cu toate că o asemenea tehnică de filare nu s-a introdus în industrie probabil din motive tehnice și economice, există brevete care revendică fabricarea fibrelor orientate printr-un procedeu într-o singură fază, fără etirare [121, 122].

O creștere a orientării ca și a cristalinității este însoțită de obicei de o creștere a tensiunii de întindere σ^* care controlează procesul de etirare. Anumite relații tipice între σ^* și birefringență și densitatea fibrelor neetirate, sînt indicate în fig. VI.40. Se observă relații similare între σ^* și densitate și la fibrele de nylon 6 [123]. Ca o consecință a relației între tensiunea de întindere σ^* și caracteristicile structurale ale fibrelor neetirate, nu numai variația grosimii fibrelor neetirate ci orice variație a structurii poate provoca neuniformități ale fibrelor etirate. Există de asemeni date experimentale care indică efectul orientării asupra modulului Young al fibrelor polipropilenice neetirate [124], precum și numeroase corelații între rapoartele de etirare așa-numite „naturale” și „maxime” și condițiile de filare la fibre poliamidice, poliesterice [125—127], polietilenice [119] și polipropilenice [124].

Este bine cunoscut în tehnologia fibrelor chimice că în anumite condiții (temperaturi coborîte și viteze mari de etirare, cristalinitate mare a materialului care se etirează) procesul de etirare, decurge cu variații de tensiune și dă fibre neregulate [128]. În asemenea condiții, procesul de etirare poate conduce la fibre microporoase, cu densități foarte mici (ρ poate

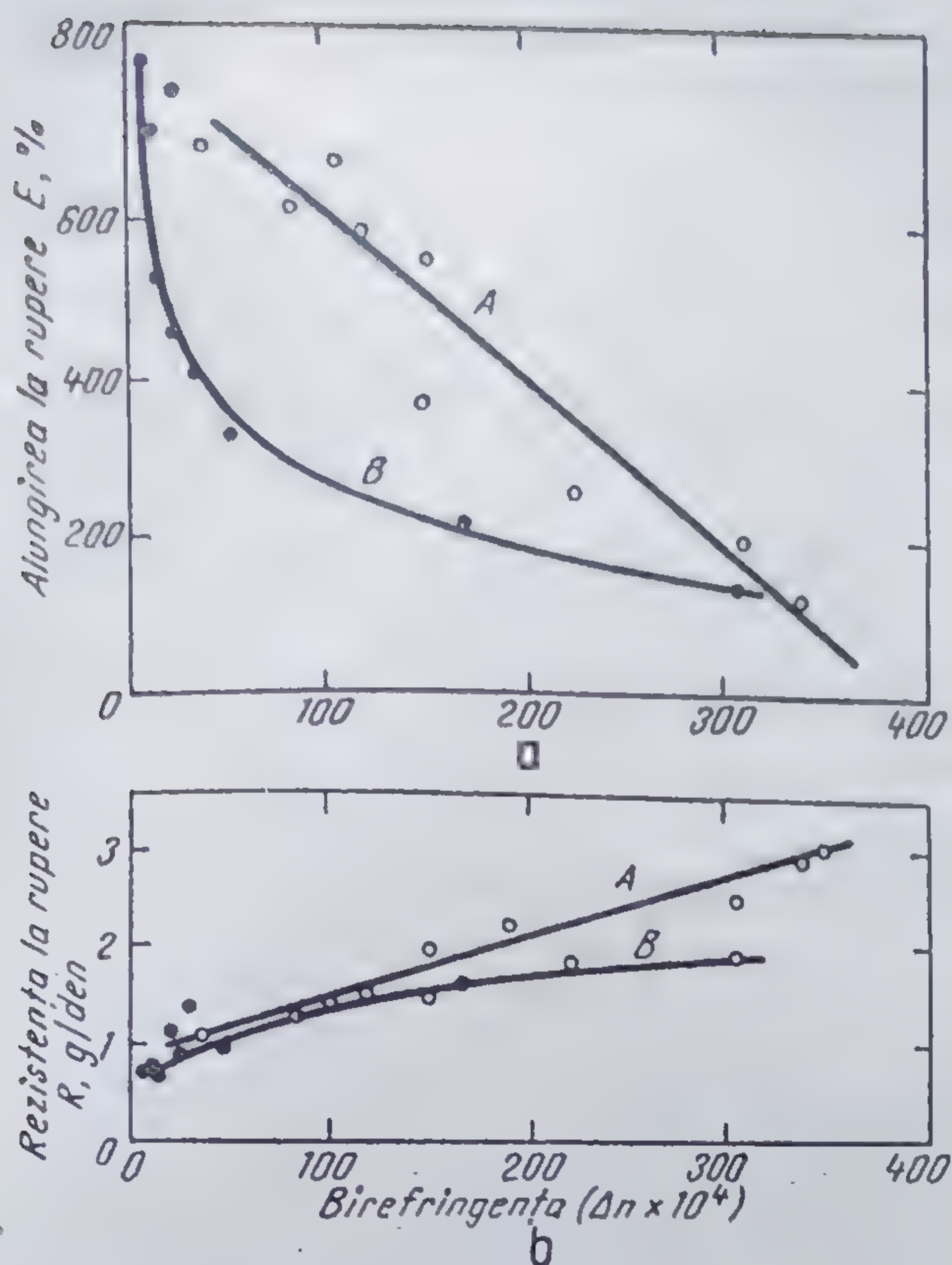


Fig. VI.39. *a* — alungirea fibrelor neetirate E raportată la birefringenta; *b* — rezistența la rupere R raportată la birefringenta:
A — nylon; *B* — polietilentereftalat.

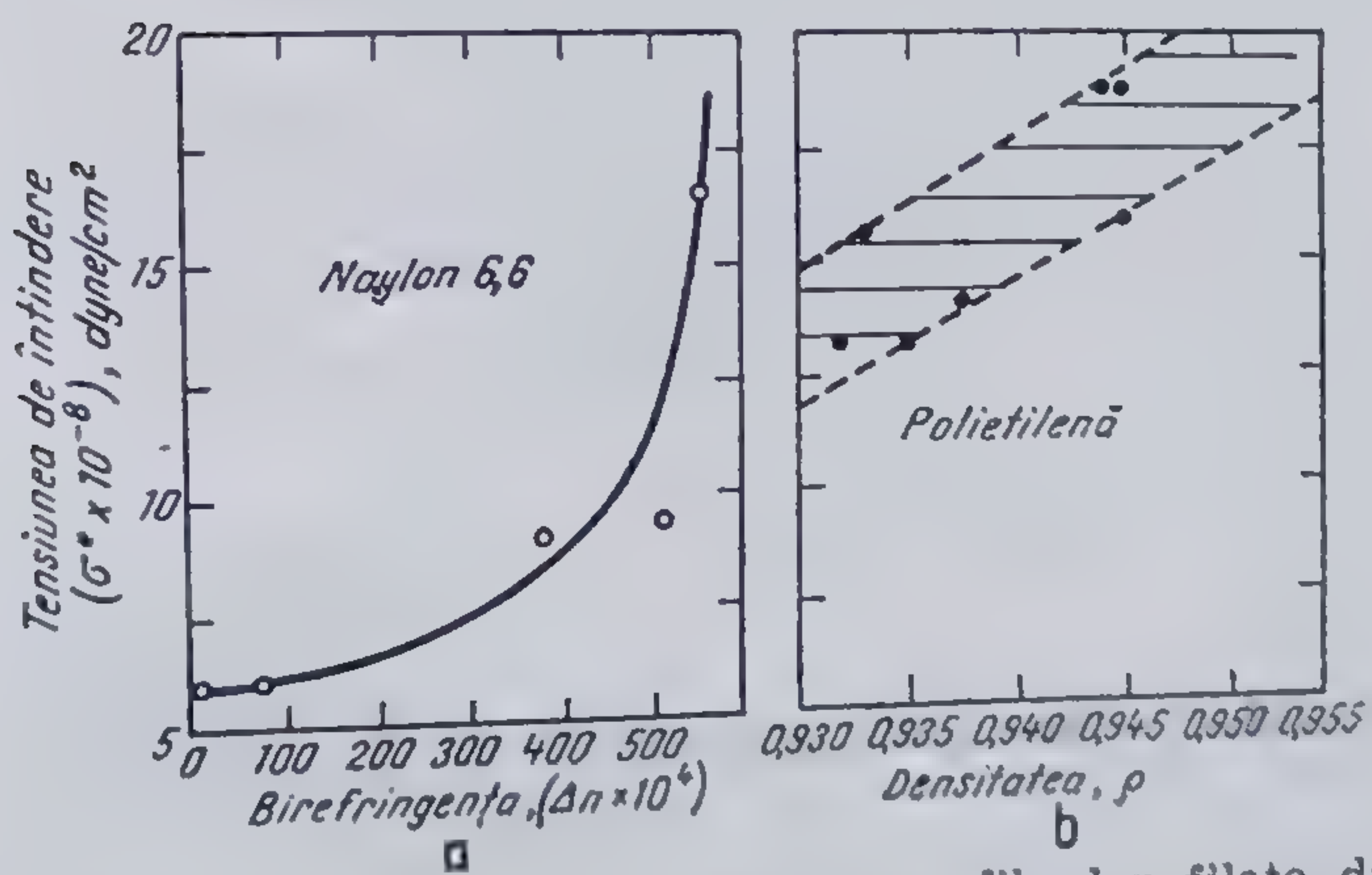


Fig. VI.40. Tensiunea la întindere σ^* a fibrelor filate din topitură neetirată, raportată la caracteristicile structurale:
a — birefringenta pentru nylon 6,6; *b* — densitate pentru polietilenă [119].

fi cu 0,2—0,3 g/cm³ mai mic decât densitatea fibrelor etirate normal) și cu transparență redusă [125, 128]. Aceste efecte pot fi uneori eliminate prin modificarea judicioasă a condițiilor de etirare.

Rezultatele experimentale discutate mai sus conduc la următoarele concluzii :

1 — Condițiile de etirare (raport de etirare, temperatură, viteză, umiditatea fibrelor etc.) trebuie alese cu grijă, în concordanță cu structura reală a fibrelor neetirate, determinate de condițiile de filare.

2 — Orice neuniformitate a structurii sau a grosimii fibrei neetirate are ca urmare neuniformitatea fibrei etirate.

Este important de menționat că structura fibrelor neetirate influențează nu numai condițiile de etirare, ci și structura și proprietățile fibrelor etirate. Cappuccio și colaboratorii [76] au stabilit că tenacitatea fibrelor polipropilenice etirate scade mult cu cristalinitatea materialului neetirat de la circa 8 g/den la $\nu=40\%$, la circa 3,5 g/den la $\nu=80\%$. Sheehan și colaboratorii [107] au observat grade de orientare diferite la fibre polipropilenice etirate la aceeași viteză de etirare, când textura materialului neetirat (orientare, conținut de forma paracristaline și cristaline) variază. Fig. VI.41 prezintă dependența tenacității fibrelor polipropilenice etirate de gradul de orientare [108]. Este evident că datele pentru fibrele filate, neorientate și orientate merg pe două linii diferite.

Efectele structurii primare prezintă importanță pentru tehnologia fibrei, căci în general ele nu pot fi compensate de condițiile de etirare. Etirarea la cald sau la rece este totdeauna legată de o anumită distrugere a structurii primare și de formarea parțială a unei structuri noi. Cu cât este mai pronunțată structura primară, cu atât este mai mare efectul de distrugere al etirării și mai puțin perfectă structura nouă. De aceea, din punct de vedere structural, structurile ideale la fibrele orientate ar re-

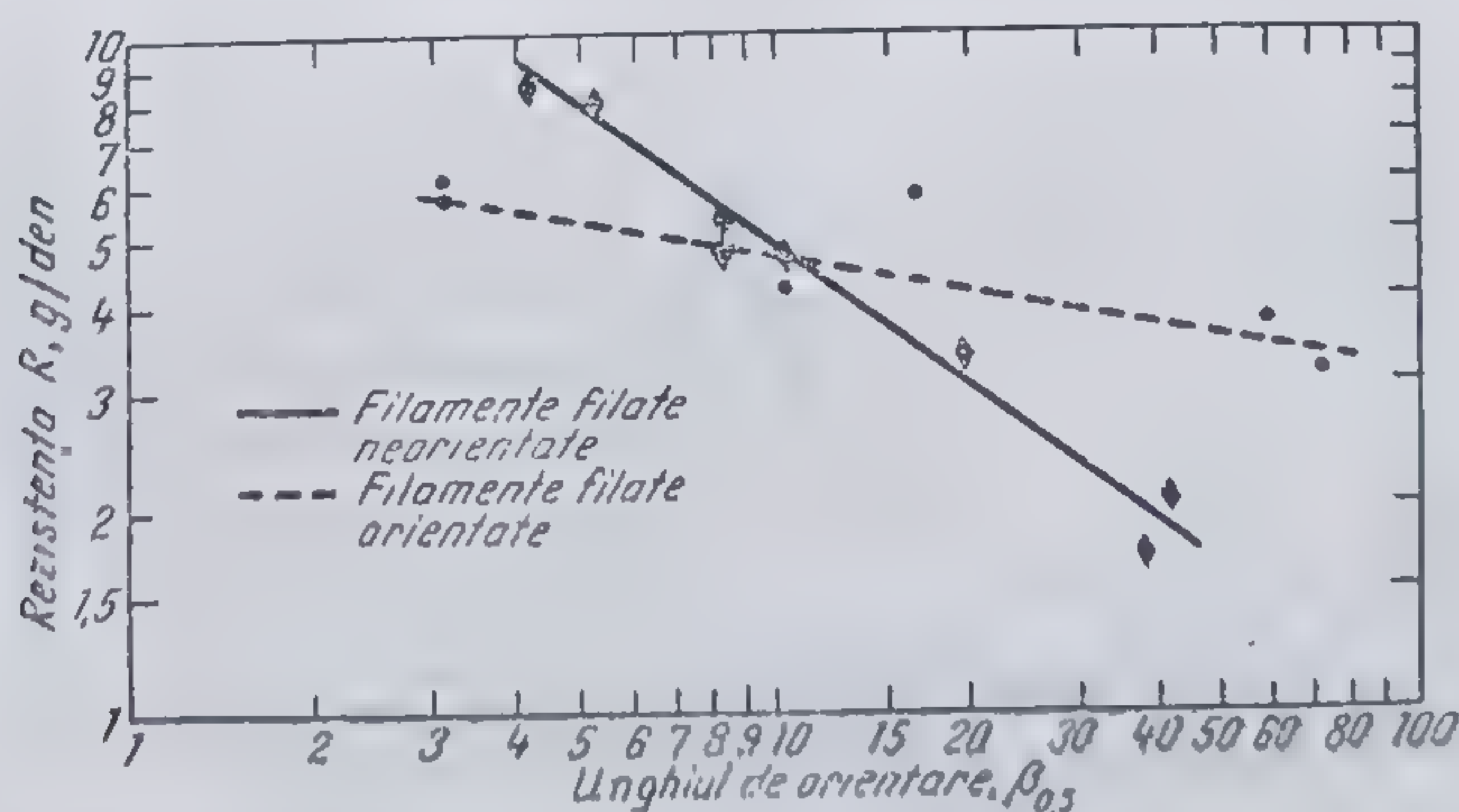


Fig. VI.41. Rezistența la rupere a fibrelor polipropilenice etirate raportată la unghiul de orientare $\beta_{0.5}$ [117].

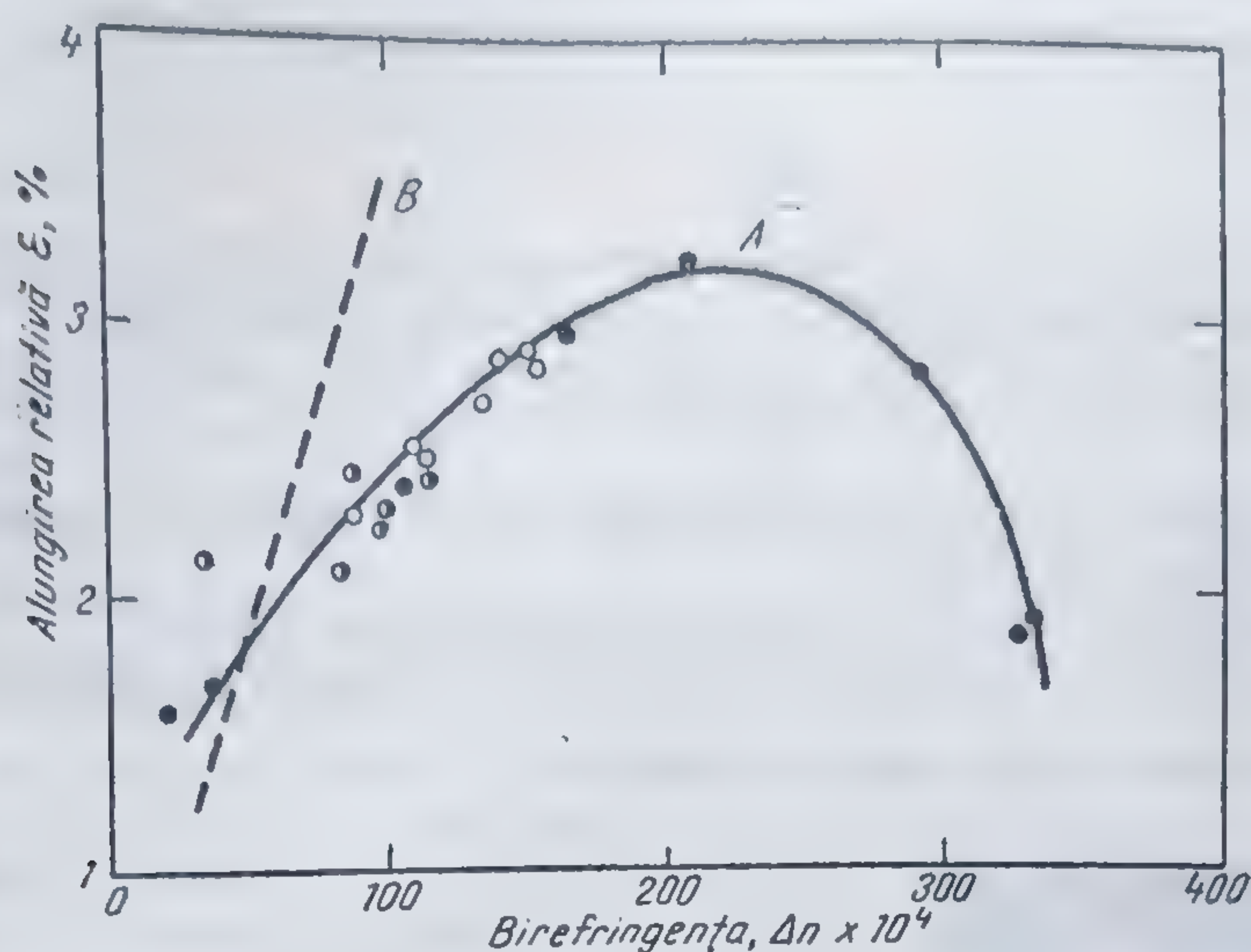


Fig. VI.42. Alungirea relativă a fibrelor de nylon 6, neetirate, raportate la birefrința Δn :
A. — $T=20^\circ\text{C}$, 60% Ur [129]; B — 20°C , 65% Ur [117].

zulta fie prin orientarea la filare, fie prin etirarea fibrelor complet izotrope și amorfă, funcție de factorii tehnici și economici.

Alt efect important legat de structura fibrelor hidrofile proaspăt filate (poliamide) este umflarea, care însoțește absorbția apei. Absorbția apei și umflarea corespunzătoare sînt puternic influențate de structura fibrelor proaspăt filate. Figura VI.42 arată dependența alungirii relative ε a fibrelor nylon 6 neetirate de birefrința lor Δn . [129]. Boasson și Sheers au observat efecte similare [117].

Este evident că umflarea crește pentru un anumit domeniu de birefrință. De asemenea s-a stabilit că această umflare scade cu cristalinitatea (densitatea) fibrelor neetirate. Importanța acestor efecte constă în variația compactității și regularității de împachetare a firelor neetirate, filate în diferite condiții. O umflare prea mare provoacă alunecarea firului de pe bobină. Cristalinitatea cît și orientarea influențează totodată cinetica și echilibrul de absorbție a solvenților ca și afinitatea tinctorială a fibrelor.

VI.7. Condiții de filare nestacionare și fibre neuniforme

În acest capitol filarea fibrei a fost considerată ca un proces staționar, adică s-a admis că într-un punct dat al liniei de filare, viteza V , presiunea p , temperatura T , compoziția c etc. sînt constante în timp :

$$\frac{\delta}{\delta t} (V, p, T, c, \dots) = 0 \quad (\text{VI.35})$$

și la filarea din topitură fără schimb de masă cu mediul înconjurător :

$$\frac{d}{dx} (\rho \cdot V \cdot A) = 0 \quad (\text{VI.36})$$

unde ρ este densitatea și A secțiunea transversală a filamentului. În realitate, ecuațiile (VI.35) și (VI.36) nu sînt strict satisfăcătoare. Există totdeauna o oarecare variație a condițiilor de filare, care peste un anumit nivel critic poate provoca neuniformitatea grosimii și structurii fibrelor rezultate.

Cauzele posibile ale neuniformității fibrelor filate din topitură pot fi împărțite în mai multe grupe :

- cauze legate de heterogenitatea fluidului de filare ;
- cauze datorită depășirii domeniului de temperatură indicat pentru filare ;
- cauze datorită variației vitezei W ;

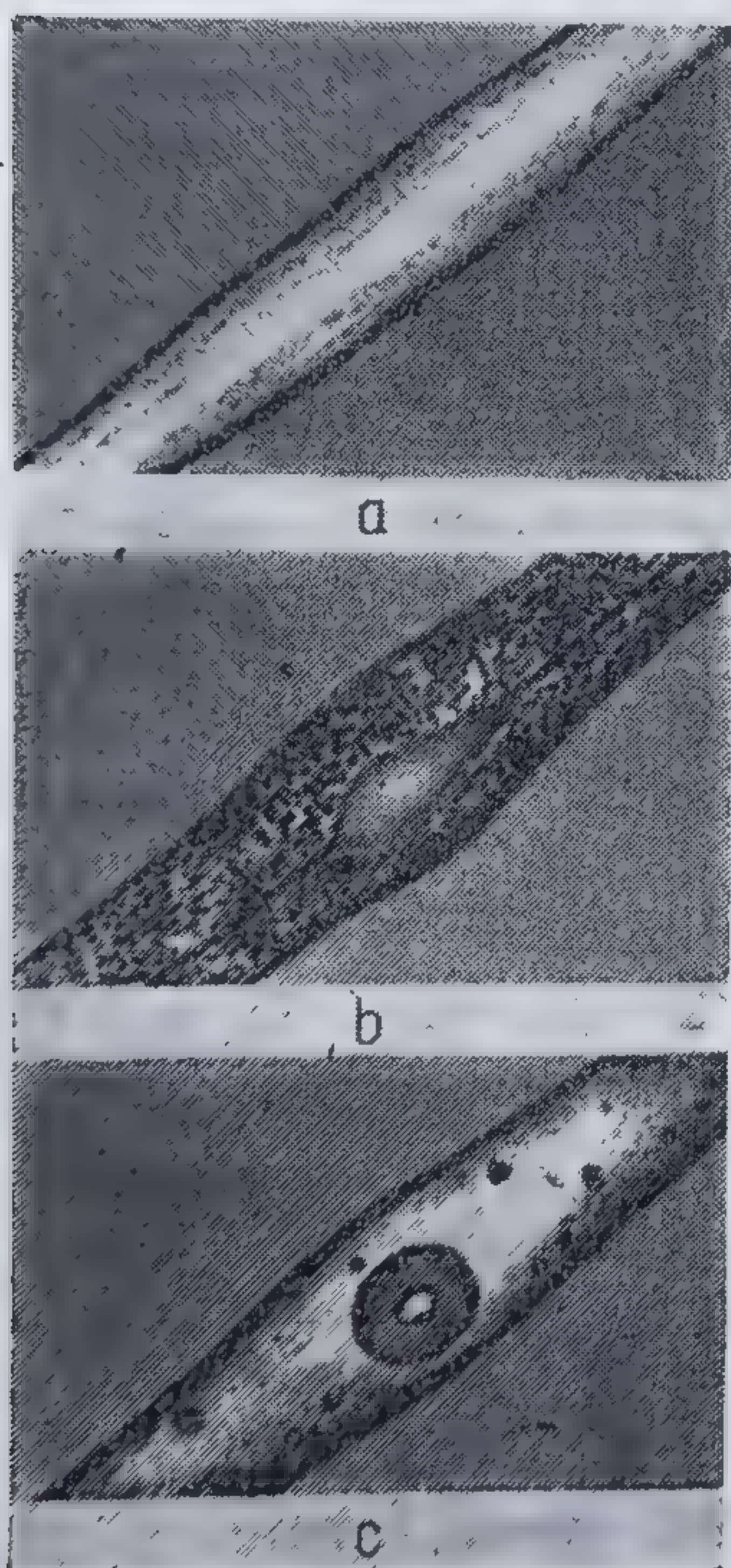


Fig. VI.43. Microfotografii ale filamentelor neregulate de năylon ;

a — nod fără incluziuni; b — nod cu pigment aglomerat (TiO_2); c — nod cu bule de aer.

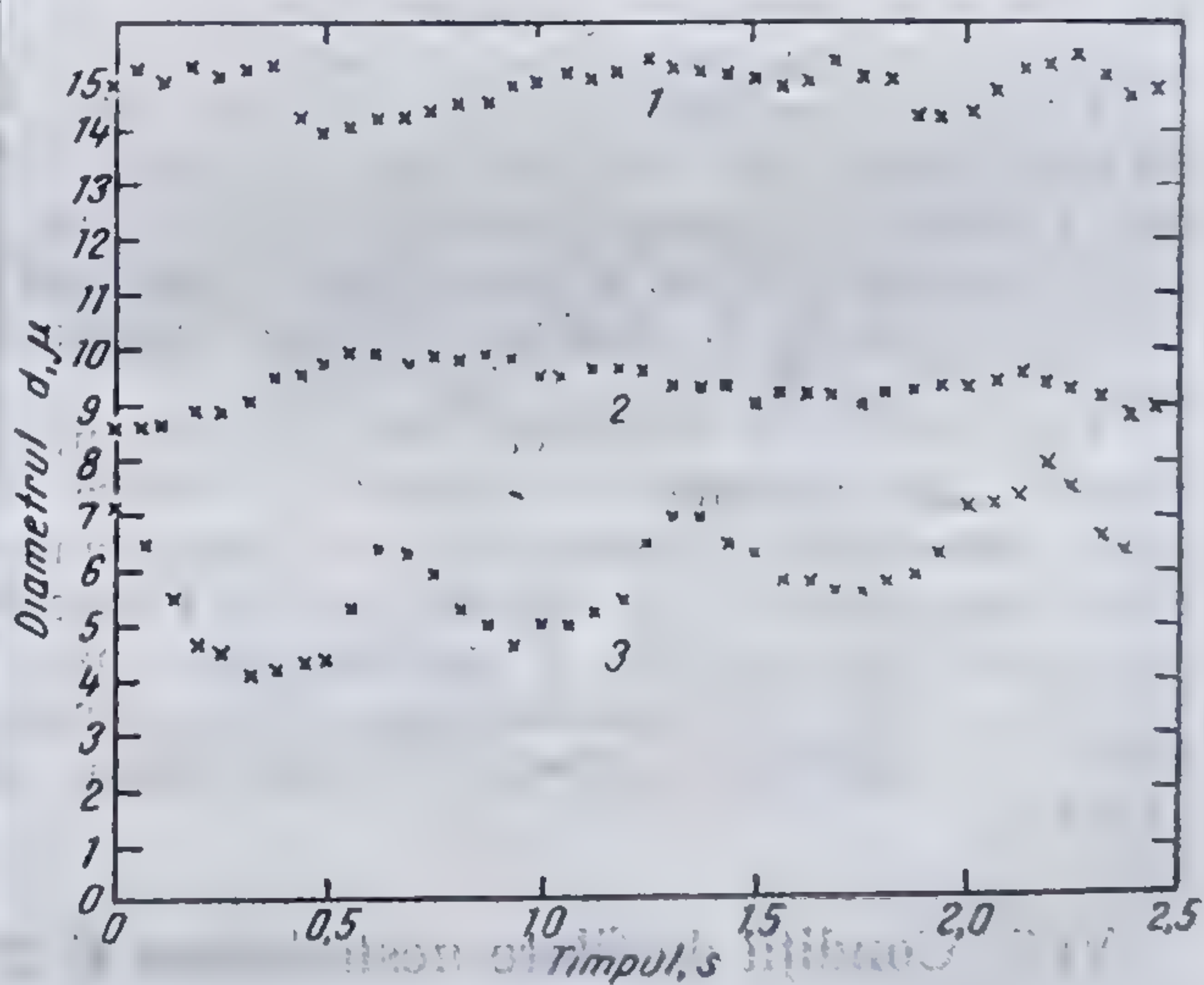


Fig. VI.44. Variația în timp a diametrului jeturilor fluide de polipropilenă sub filieră, [77].

— cauze legate de dimensiunile neuniforme ale orificiilor filierelor pentru fire polifilamentare și fibre scurte ;

— cauze datorită variației vitezei de depunere V_L ;

— cauze legate de condițiile de răcire și umezire.

Factorii de mai sus pot conduce fie la neregularitatea sau neuniformitatea grosimii fibrelor neetirate, fie la neuniformitate de structură care provoacă variația grosimii de abia în stare etirată. O grupă de factori complet diferită care provoacă neuniformitatea fibrelor etirate este legată de însăși procesul de etirare, în cazul cînd se folosește un material inițial perfect uniform ca dimensiuni și structură.

Este evident că orice incluziuni în topitura de filare (particule solide, bule gazoase etc.) provoacă porțiuni scurte neregulate — noduri. Neregularitatea se mai poate datora și variației locale a masei moleculare a polimerului, unor porțiuni mici de material oxidat sau reticulat, cât și variațiilor locale de temperatură, toate conducînd la o viscozitate neomogenă a materialului extrudat. Figura VI.43 prezintă microfotografii ale „nodurilor” în monofilamente de naylon 6.

Freeman și Coplan [77] au studiat experimental variația diametrului jeturilor de polipropilenă topită la filarea din topitură (fig. VI.44). Variația diametrului jetului în timp, crește cu viteza liniară în interiorul capilarei și se modifică odată cu creșterea vitezei de lucru (curba 1) sau cu scăderea diametrului orificiilor filierei d_0 (curba 3) (fig. VI.44).

Valorile variabilelor relative de filare sînt :

Variațiile	Set 1	Set 2	Set 3
d_0	1	1	0,707
V_0	2	1	1
V_L	2	1	1
S	1	1	1/2
Ta	1	1	1

Amplitudinea variațiilor de diametru atinge în cazuri extreme pînă la $\pm 15\%$ față de valoarea medie. Autorii consideră oscilațiile elastice determinate de efectul de umflare la filieră, ca unul din mecanismele posibile constînd din variația viscozității fluidului extrudat. Manabe a cercetat o problemă similară, luînd în considerare un model simplu de deformare a unui jet de fluid viscos.

Rezultatele sale pot fi însumate în următoarea formulă pentru diametrul d al nodurilor determinat pe baza viscozității neomogene a fluidului de filare :

$$(d^*/d_L)^2 = \lambda + S(1-\lambda) \quad (VI.37)$$

în care d^* și d_L sînt diametrele nodului și filamentului regulat, respectiv ; $\lambda = (\eta/\eta')$ este raportul între viscozitatea în neomogenitățile locale, admitînd că raportul λ este constant în tot timpul solidificării ; $S = V_L/V_0$ este raportul de deformare. Trebuie de menționat că raportul neregularității $[d^*/d_L]$ crește în urma etirării [130].

Neregularități ale curgerii topiturii și deci ale filamentelor filate din topitură pot să apară și în condiții exterioare aparent constante, dacă se depășește un anumit domeniu de temperaturi de extrudare. Peste o anumită limită superioară a temperaturii, ruperea capilară a polimerului fluid provoacă desfacerea jetului de polimer în picături individuale. Sub limita inferioară, curgera de forfecare în canalul filierei provoacă „ruperea topiturii” și extrudate de tip „piele de rechin” sau cu noduri.

Variația vitezei de lucru conduce la modificări corespunzătoare ale grosimii neetirate. Kase și Matsuo [81] au calculat efectul modificării instantanee a vitezei de lucru W asupra forței de depunere F_{ext} și asupra secțiunii transversale a filamentului A_L . Rezultatele pentru o modificare a lui W cu 10%, calculate pentru un monofilament polipropilenic de 122 den sunt prezentate în fig. VI.45. Este evident că o singură modificare a lui W conduce la unele oscilații ale funcțiilor $A_L(t)$ și $F_{ext}(t)$ înainte de a se stabili noi valori de echilibru. Se poate presupune că un efect similar s-ar datorita unei schimbări bruște a vitezei de depunere V_L . Variația periodică a vitezei de lucru datorită unor defecte ale pompei de dozare, ar provoca variația periodică a titrului fibrei neetirate, acest efect ar putea fi utilizat eventual pentru fabricarea firelor de efect.

Altă sursă de neuniformitate este variația dimensiunilor canalelor individuale ale filierei. Nu dimensiunile absolute (diametrul d_0 și lungimea l_0), influențează uniformitatea firului sau fibrei, ci variația relativă a lui d_0 și l_0 . Pentru a avea o imagine completă, a acestui efect, vom considera modelul care urmează. Într-o filieră cu n orificii, cu dimensiunile nominale ale canalului d_0 și l_0 , m canale și-au schimbat dimensiunile, diferențele re-

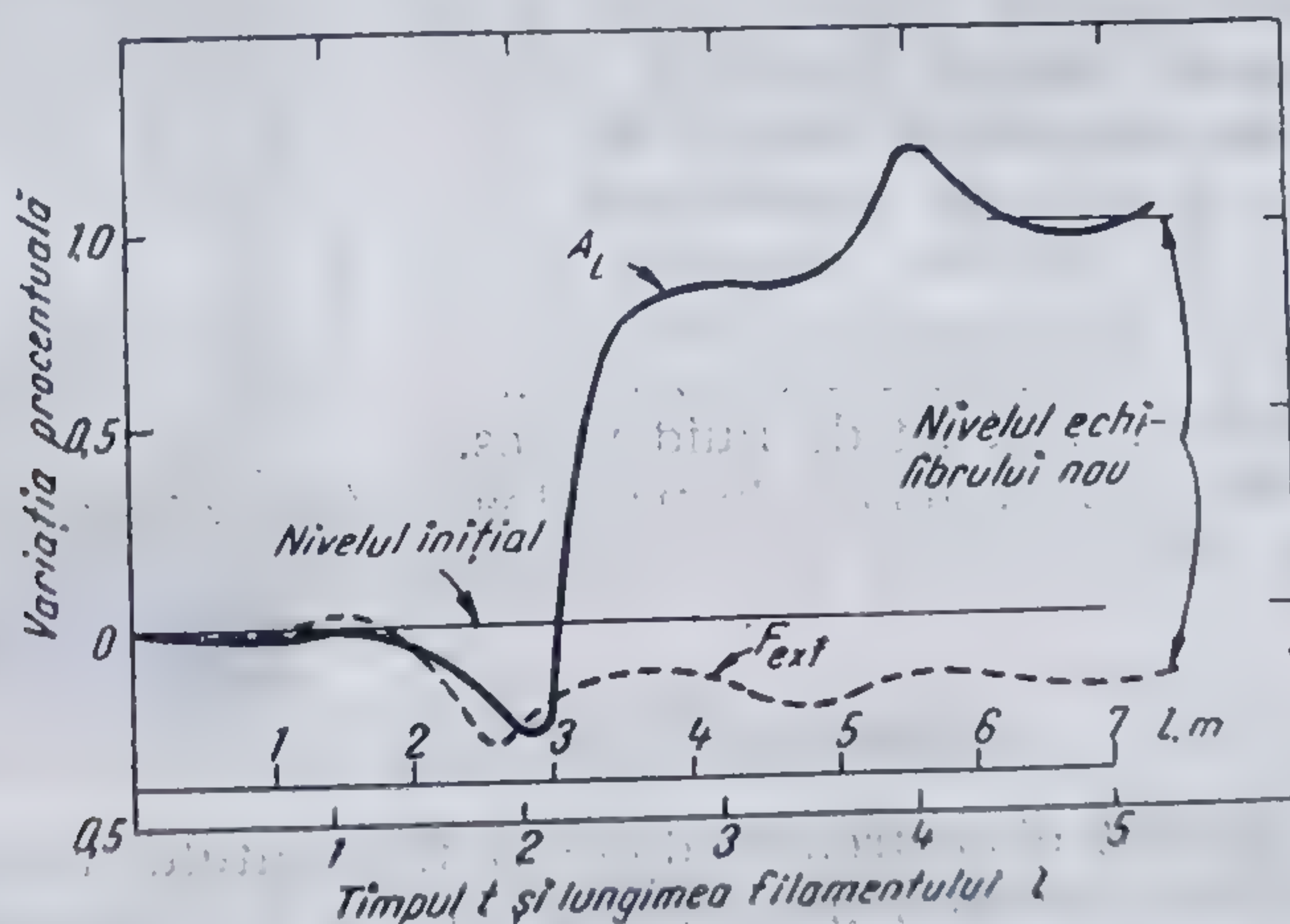


Fig. VI.45. Efectul calculat al unei modificări bruște a vitezei de lucru W asupra variației în timp a suprafeței secțiunii transversale A_L și forței de depunere F_{ext} .

lative fiind, respectiv $[\Delta d_0/d_0]$ și $[\Delta l_0/l_0]$. Admițând o curgere Poiseuille într-o capilară, se poate arăta că titlul oricăruia din filamentele m care ies din canalele cu dimensiuni modificate este :

$$Td_m = Td_{nom} \frac{n\psi}{n-m(1-\psi)}, \quad (\text{VI.38})$$

iar titlul oricăruia din celelalte filamente $(n-m)$ din canalele normale este :

$$Td_{(n-m)} = Td_{nom} \frac{n}{n-m(1-\psi)} \quad (\text{VI.39})$$

Raportul între titlurile celor două grupe de filamente este :

$$Td_m/Td_{(n-m)} = \psi \quad (\text{VI.40})$$

în care :

$$\psi = \frac{[1+\Delta d_0/d_0]^4}{[1+\Delta l_0/l_0]} = 1 + 4(\Delta d_0/d_0) - (\Delta l_0/l_0) + \dots \quad (\text{VI.41})$$

Td_{nom} este titlul nominal [de asemeni o valoare medie].

Pentru a caracteriza neuniformitatea grosimii fibrei rezultate coeficientul de variabilitate va fi :

$$\delta = \left[\frac{\sum (Td_i - Td_{nom})^2}{(n-1) Td_{nom}} \right]^{1/2} = \frac{(n-m)(1-\psi)}{(n-m)(1-\psi)} = (n/(n-1))^{1/2} \quad (\text{VI.42})$$

Coeficientul de variabilitate δ depinde de gradul de deviere al dimensiunilor canalului față de cele standard $[\psi]$ și de numărul relativ de orificii modificate (m/n) . Se poate arăta că cu cât δ este mai mare, cu atât crește deviația lui ψ față de unitate, atingînd valorile limită.

$$\delta = [n/(n-1)]^{1/2}$$

pentru $\psi=0$, și

$$\delta = \frac{n-m}{m} [n/(n-1)]^{1/2} \quad (\text{VI.43})$$

pentru $\psi \rightarrow \infty$

La ψ constant, variabilitatea δ crește la început cu raportul m/n , trece printr-un maxim la $[m/n]=1/[1+\psi]$ și apoi scade atingînd valoarea zero la $m/n=1$. După cum rezultă din ecuația (VI.41), variația titlului fibrei este sensibilă în special la dimensiunile diametrului orificiilor și o modificare cu 1% a lui d_0 conduce la o modificare cu circa 4% a lui Td , în timp ce o modificare cu 1% a lui l_0 este legată numai de o schimbare cu 1% a lui Td . De aceasta trebuie să se țină seama atît la construcția filierelor, cît și la folosirea lor.

lative fiind, respectiv $[\Delta d_0/d_0]$ și $[\Delta l_0/l_0]$. Admițind o curgere Poiseuille într-o capilară, se poate arăta că titlul oricăruia din filamentele m care ies din canalele cu dimensiuni modificate este :

$$Td_m = Td_{nom} \frac{n\psi}{n-m(1-\psi)}, \quad (VI.38)$$

iar titlul oricăruia din celelalte filamente $(n-m)$ din canalele normale este :

$$Td_{(n-m)} = Td_{nom} \frac{n}{n-m(1-\psi)} \quad (VI.39)$$

Raportul între titlurile celor două grupe de filamente este :

$$Td_m/Td_{(n-m)} = \psi \quad (VI.40)$$

în care :

$$\psi = \frac{[1+\Delta d_0/d_0]^4}{[1+\Delta l_0/l_0]} = 1 + 4(\Delta d_0/d_0) - (\Delta l_0/l_0) + \dots \quad (VI.41)$$

Td_{nom} este titlul nominal [de asemeni o valoare medie].

Pentru a caracteriza neuniformitatea grosimii fibrei rezultate coeficientul de variabilitate va fi :

$$\delta = \left[\frac{\sum (Td_i - Td_{nom})^2}{(n-1) Td_{nom}^2} \right]^{1/2} = \frac{(n-m)(1-\psi)}{(n-m)(1-\psi)} = (n'(n-1))^{1/2} \quad (VI.42)$$

Coeficientul de variabilitate δ depinde de gradul de deviere al dimensiunilor canalului față de cele standard $[\psi]$ și de numărul relativ de orificii modificate (m/n) . Se poate arăta că cu cât δ este mai mare, cu atât crește deviația lui ψ față de unitate, atingând valorile limită.

$$\delta = [n/(n-1)]^{1/2}$$

pentru $\psi=0$, și

$$\delta = \frac{n-m}{m} [n/(n-1)]^{1/2} \quad (VI.43)$$

pentru $\psi \rightarrow \infty$

La ψ constant, variabilitatea δ crește la început cu raportul m/n , trece printr-un maxim la $[m/n]=1/[1+\psi]$ și apoi scade atingând valoarea zero la $m/n=1$. După cum rezultă din ecuația (VI.41), variația titlului fibrei este sensibilă în special la dimensiunile diametrului orificiilor și o modificare cu 1% a lui d_0 conduce la o modificare cu circa 4% a lui Td , în timp ce o modificare cu 1% a lui l_0 este legată numai de o schimbare cu 1% a lui Td . De aceasta trebuie să se țină seama atât la construcția filierelor, cât și la folosirea lor.

Condițiile exterioare de răcire care determină cinetica solidificării și toate fenomenele înrudite influențează puternic structura fibrei neetirate și profilul liniei de filare și ea atare pot să prezinte o sursă serioasă de neuniformitate.

Pentru a explica efectul condițiilor de răcire asupra variației secțiunilor transversale și a structurii fibrelor neetirate s-a folosit metoda suflării periodice cu aer [131]. S-a stabilit că periodicitatea grosimii monofilamentelor de nylon 6 neetirate corespunde bine cu cea a curentului de aer. Acest fapt este demonstrat în fig. VI.45 în care sînt prezentate trei tricouri din monofilamente de nylon 6, supuse la un curent de aer periodic. Dungile albe și negre din figură indică, respectiv, durata suflării și a pauzei exprimate pe scala dimensiunilor materialului tricotat. Este clar că frecvența suflării și raportul suflării/pauză sînt reproduse cu dungii deschise și închise pe materialul tricotat (fig. VI.46). S-a arătat de asemeni la

fibrelor de nylon 6 că suflarea periodică a aerului provoacă o variație periodică a birefringenței fibrei neetirate [132]. Suflarea periodică poate fi aplicată eventual la fabricarea unor fibre de efect [133].

Kase și Matsuo [81] au studiat efectul suflării periodice a aerului asupra grosimii fibrelor polipropilenice. Variația de titlu găsită teoretic a prezentat o concordanță foarte bună cu datele experimentale, acestea din urmă fiind echivalente cu cele obținute de Kluk pe nylon 6 [132]. Rezultatele lui Kase și Matsuo sînt prezentate în fig. VI.47.

Există diferite metode de măsurare care fac posibilă aprecierea continuă a uniformității condițiilor de filare și care pot fi folosite eventual pentru controlul automat. Pe o asemenea tehnică se bazează măsurarea birefrin-

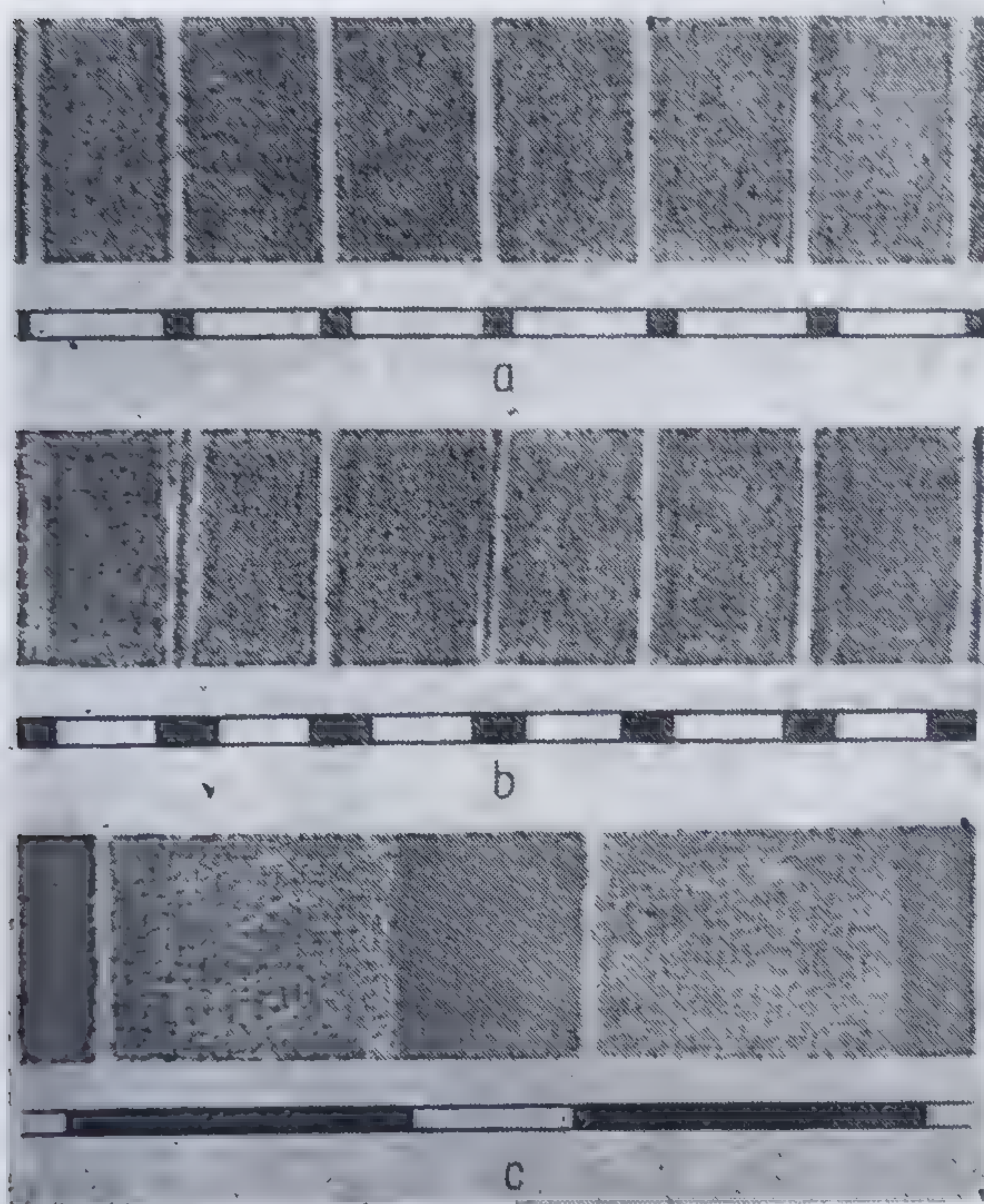


Fig. VI. 46. Materiale tricotate din monofilamente din nylon neetirate, filate cu suflare periodică de aer :

secunde	a	b	c
durata suflării	0,6	1,0	6,5
pauză	2,4	2,0	3,0

genței filamentelor în mers, folosind un aparat fotoelectric [134]. Alta constă în măsurarea continuă a tensiunii firului în mers adică folosind un tensiometru capacitiv [135]. Atât birefringența cât și tensiunea sînt foarte sensibile la orice variație a condițiilor de filare, deoarece sînt înregistrate continuu, pot fi folosite pentru caracterizarea stabilității procesului de filare.

Toți factorii discutați mai sus conduc la neuniformitatea grosimii fibrei

neetirate. Totuși, pentru ca să apară o neuniformitate a grosimii la fibre etirate, este suficient să se etireze o fibră neetirată, avînd grosimea uniformă dar structura neuniformă (orientare, cristalizare). În procesul de etirare, secțiunile fibrelor cu orientare sau cristalinitate mai pronunțată prezintă deformări mai mici decît celelalte părți ale filamentului, conducînd la noduri sau „gîtuiri” neetirate. Mecanismul acestui efect este evident din fig. VI.48:

Cele două curbe de tensiune-deformare, prezentate schematic în figura VI.48, corespund părții regulate a filamentului (curba *a*, tensiune de întindere σ^* mică) și porțiunilor de orientare și cristalinitate mărită, conducînd la tensiuni de întindere δ^* mai mari (curba *b*). Raportul de etirare *A* presupus impune o anumită tensiune σ_d , pentru ca să apară în partea regulată a filamentului. Această tensiune provoacă însă o deformare diferită în porțiunile cu σ^* crescînd (curba *b*) raportul de etirare

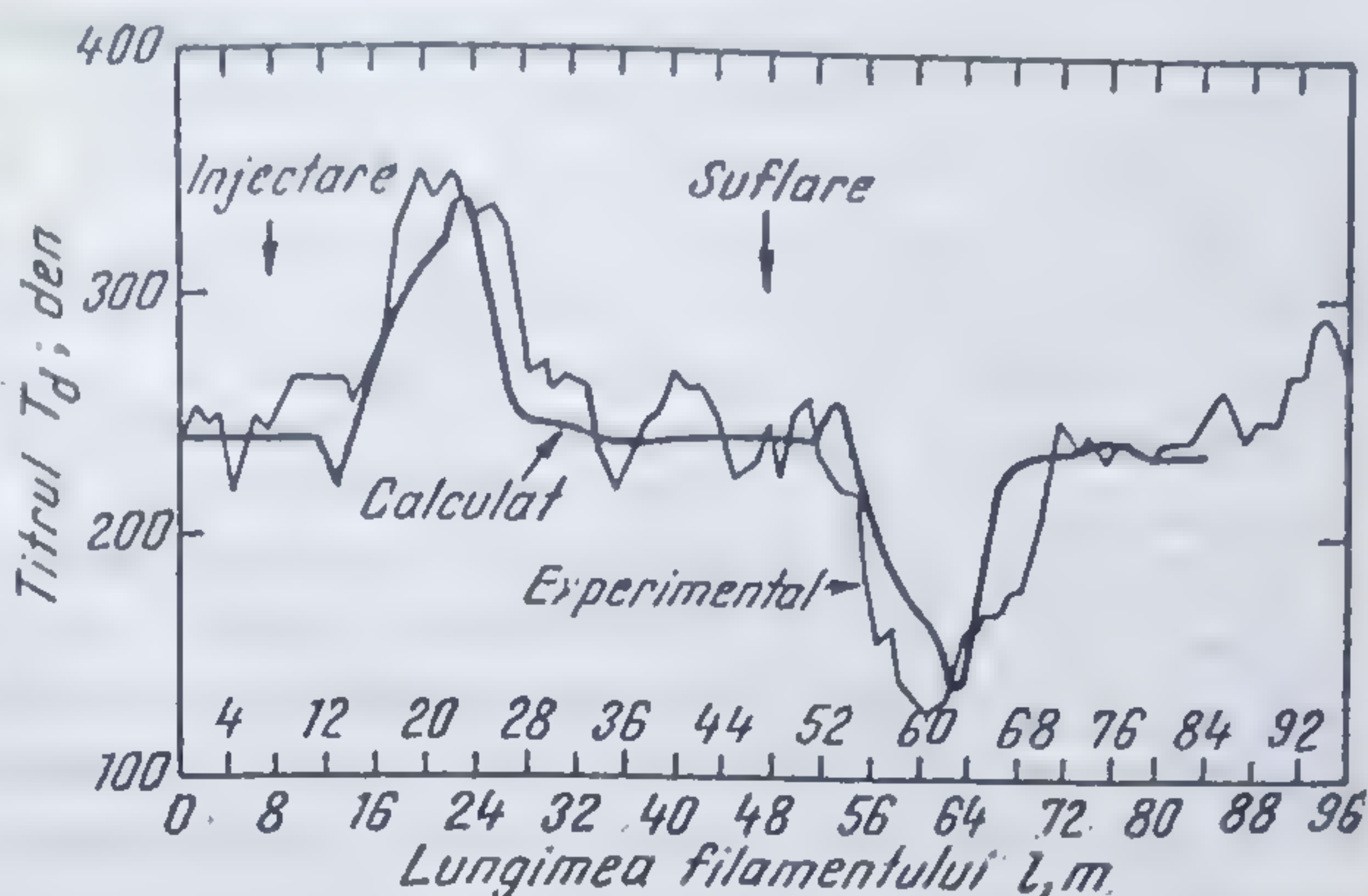


Fig. VI.47. Variația de grosime a liniei de filare polipropilenice filată cu suflare periodică de aer.

Condiții de filare :

T_d (total) = 240 den; $n=30$, $V_L=500$ m/min; $T_0=275$ °C;
 $V_y=40$ cm/sec (suflare) cm/sec (pauză).

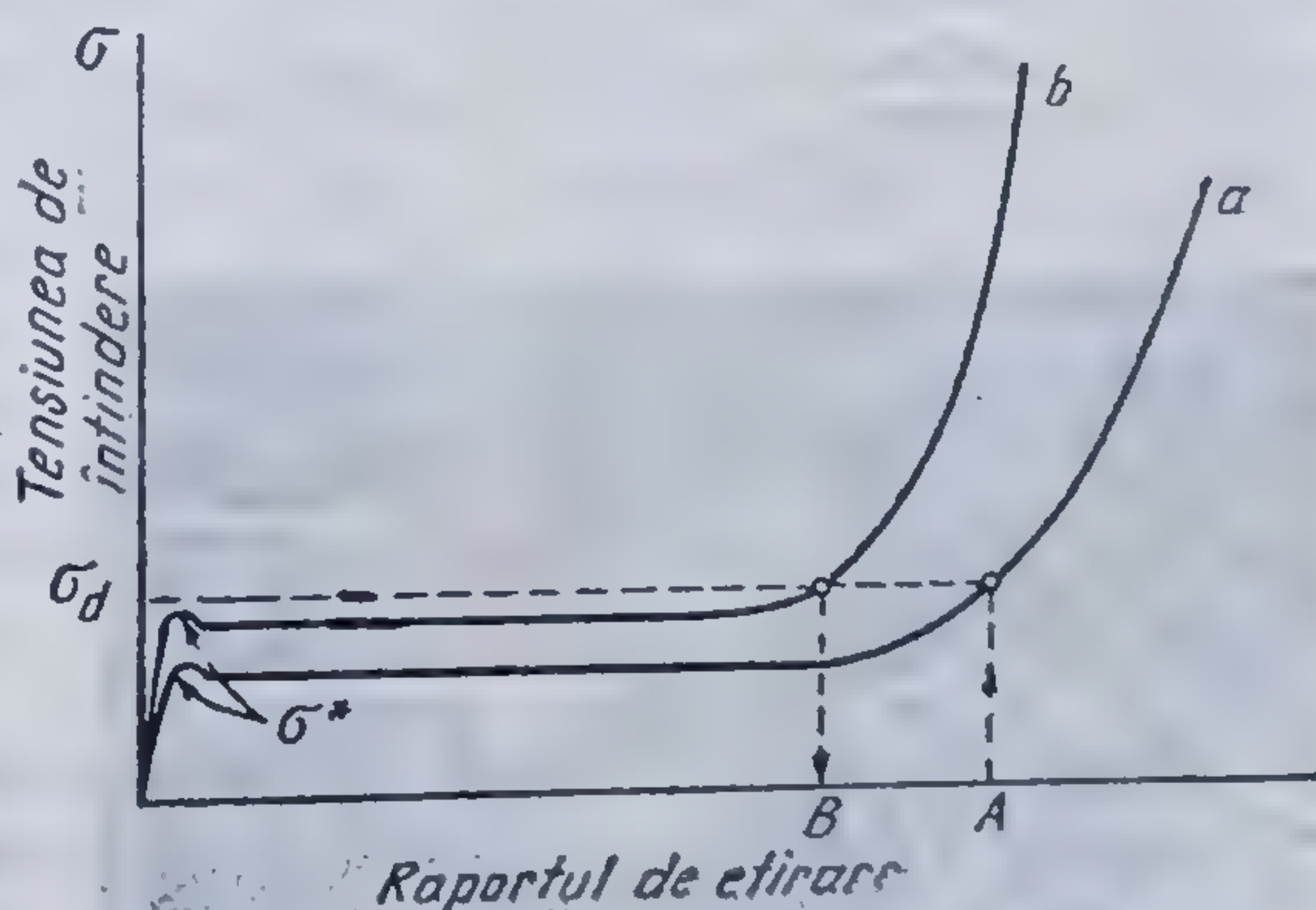


Fig. VI.48. Procesul de etirare a unui filament cu tensiune de întindere neuniformă :

a — curba tensiunii-deformare pentru secțiuni regulate;
b — aceeași curbă pentru secțiuni cu tensiunea de întindere mărită. *A* — raportul de etirare presupus egal cu raportul de etirare real în secțiuni regulate; *B* — raportul de etirare real în secțiuni cu tensiunea de întindere crescută.

efectiv în aceste porțiuni B fiind mai mic decât A . Aceasta conduce la îngroșarea filamentului etirat în porțiunile cu tensiune de întindere mai mare, raportul titlurilor fiind A/B . Uneori, dar nu în general, asemenea porțiuni incomplet etirate, pot fi eliminate prin etirare la temperaturi mai ridicate, în stare umedă, sau prin raporturi de etirare mai mari. La polimerii hidrofili (poliamide, poliuretani), variația locală a cristalinității (legată de capacitatea de etirare neuniformă corespunzătoare) se poate datora distribuirii neuniforme a fluidului de umezire de-a lungul firului [136]. În punctele de depunere a apei se produce o cristalizare rapidă care mărește tensiunea de întindere locală și conduce la noduri sau gîtuiri în timpul etirării. Datorită sensibilității etirării la orice variație de structură, este esențial ca condițiile de filare să fie reglate astfel încît să se elimine nu numai variația grosimii fibrei neetirate, ci și orice neuniformitate a structurii lor.

VI.8. Filarea fibrelor profilate și bicomponente

Vom prezenta pe scurt două metode de filare din topitură folosite pentru fabricarea unor fibre speciale : fibre cu secțiuni transversale necirculare și filamente bicomponente.

Secțiunile transversale ale fibrelor normale, filate din topitură sînt circulare ; aceasta afectează într-un mod definit caracteristicile lor. Pentru a îmbunătăți tușeul, luciul, afinitatea tinctorială și alte proprietăți ale fibrelor filate din topitură, au fost elaborate filiere cu orificii necirculare [137—140] anume profilate. Aplicarea acestor filiere deschide noi posibilități de a obține fibre voluminoase, mate, care se vopsesc ușor și prezintă „pilling” redus. Proprietățile textile ale fibrelor de acest fel au fost studiate de Böhringer [141]. Filamentele cu lumen [tubulare] prezintă de exemplu, proprietăți termice îmbunătățite și prin combinarea fibrelor cu

lumen și cu profil în formă de stea, rezultă caracteristici complet noi. Figura VI.49 prezintă cîteva forme de orificii ale filierelor și secțiunilor transversale corespunzătoare [142].

Filarea din topitură a filamentelor necilindrice impune nu numai prezența unor filiere speciale, ci și alegerea corespunzătoare a condițiilor de filare. Mărimea suprafeței specifice a filamentelor, legată de o răcire mai rapidă, conduce la scurtarea zonei de deformare,



Fig. VI. 49. Orificiile filierelor necirculare și secțiunile transversale a fibrelor obținute [140, 142, 143, 144].

creșterea orientării și deci la o capacitate de etirare mai redusă a filamentelor filate. În realitate, s-a constatat că gradele de orientare ale filamentelor de naylon 6 necirculare sînt mai ridicate decît cele ale filamentelor circulare cu același titlu [143]. De aceea, utilizarea filierelor cu orificii necirculare impune modificarea condițiilor de filare și etirare optime pentru fibrele cilindrice.

O problemă esențială la filarea filamentelor necilindrice este legată de reglarea parametrilor de filare, astfel încît formele secțiunilor transversale ale filamentelor rezultate să fie cele adoptate la construcția filierelor. În mod normal, jetul de polimer care iese din orificii tinde să ia o formă cilindrică, ca rezultat al tensiunii superficiale, dar viteza acestei schimbări este micșorată din cauza fricțiunilor vîscoase. Cu cît viteza de răcire este mai mare și cu cît crește viscozitatea topiturii extrudate, cu atît forma filamentelor variază mai puțin față de cea a orificiilor. Gröbe și Versaumer [144] au studiat formarea secțiunilor transversale ale monofilamentelor de naylon 6 filate prin orificii în formă de stea. Întreaga traiectorie de filare a fost împărțită în două zone: traiectoria în aer, aproape de filieră și traiectoria de dedesubt lichidă, care acționează rapid.

Variind lungimea traiectoriei în aer, a fost posibil să se deplaseze punctul de solidificare și să se modifice forma secțiunilor transversale. Figura VI.50 prezintă fotografiile secțiunilor transversale obținute la diferite lungimi ale traiectoriei în aer, iar figura VI.51 arată dependența „adîncimii profilului” de această caracteristică. Se poate vedea că pentru traiectoria în aer suficient de lungă, cel puțin 60—80 cm, secțiunile transversale rareori deviază de la forma circulară și în cazul traiectoriilor de răcire mai scurte, forma depinde și de grosimea filamentelor filate (curbele 1 și 2, fig. VI.51).

Cînd răcirea este prea rapidă și viscozitatea materialului extrudat este prea mare, în locul secțiunilor transversale închise, vor apare filamente cu secțiuni cu lumen sau cu secțiuni complexe. De aceea, există numai un domeniu îngust de condiții de filare în care se pot obține secțiunile transversale dorite, una din limitări fiind trecerea dintr-o secțiune transversală circulară, iar cealaltă fiind topirea împreună a jeturilor individuale. Pentru a ușura formarea filamentelor cu lumen se mai folosesc gaze inerte sau lichide volatile dizolvate în topitura de polimer [145]. Domeniul condițiilor de filare în cazul orificiilor cu o singură secțiune este mai larg.

O nouă metodă pentru obținerea fibrelor filate din topitură, încrețite, constă în filarea a două materiale diferite într-un filament individual, compus [146—148]. Această metodă este folosită și la filarea din soluție [149, 151]. Cei doi polimeri sînt compatibili, dar prezintă contracție diferită, după un tratament termic potrivit, ceea ce conduce la încrețirea elicoidală și la voluminozitatea fibrelor rezultate.

Metoda de filare constă din introducerea în canalele filierelor a doi polimeri diferiți, topiți, care vin în contact și se topesc împreună de-a lun-

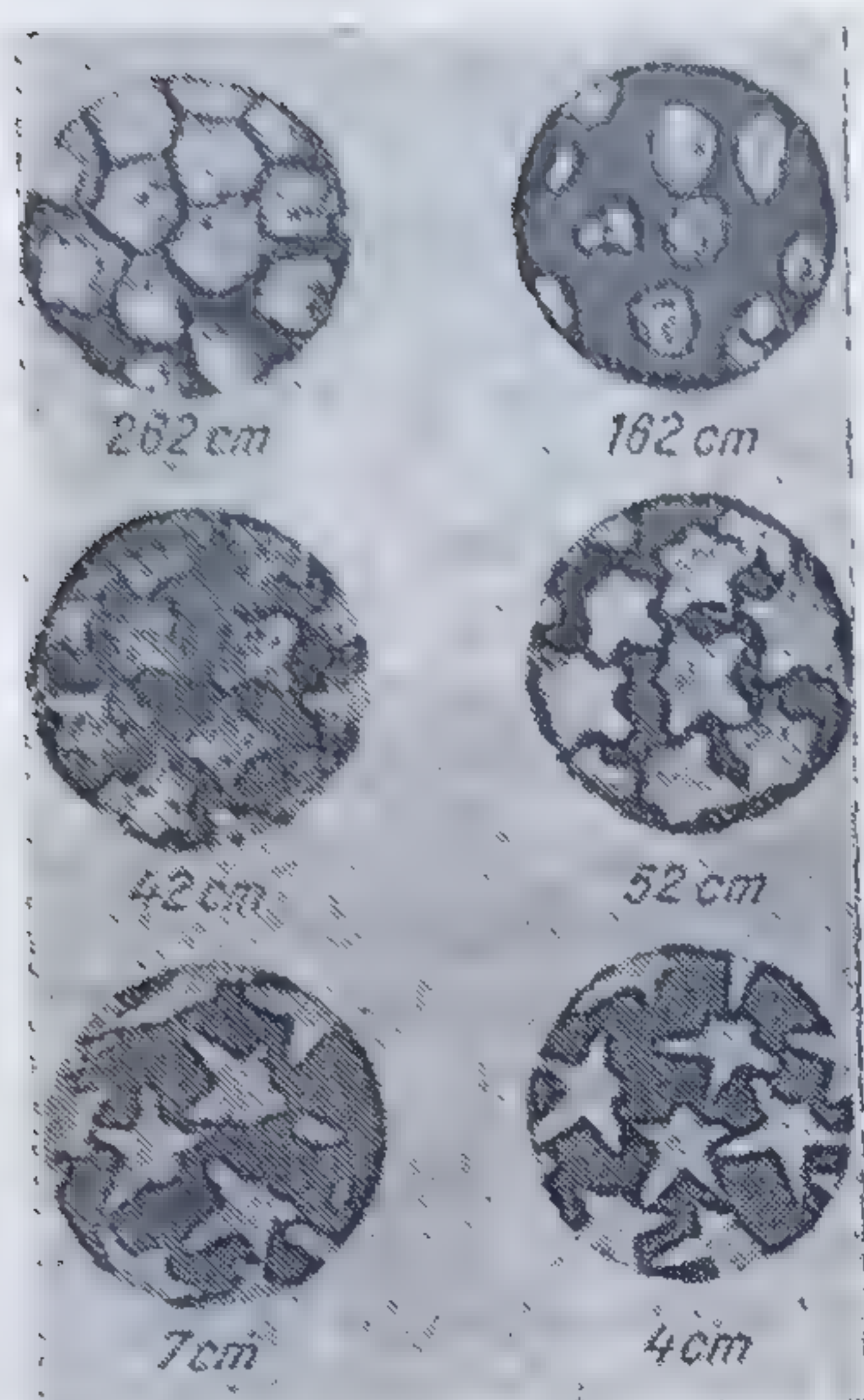


Fig. VI.50. Secțiuni transversale în monofilamente de naylon 6 filate prin orificii în formă de stea [144]. Se indică lungimile traiectoriei lor de răcire în aer.

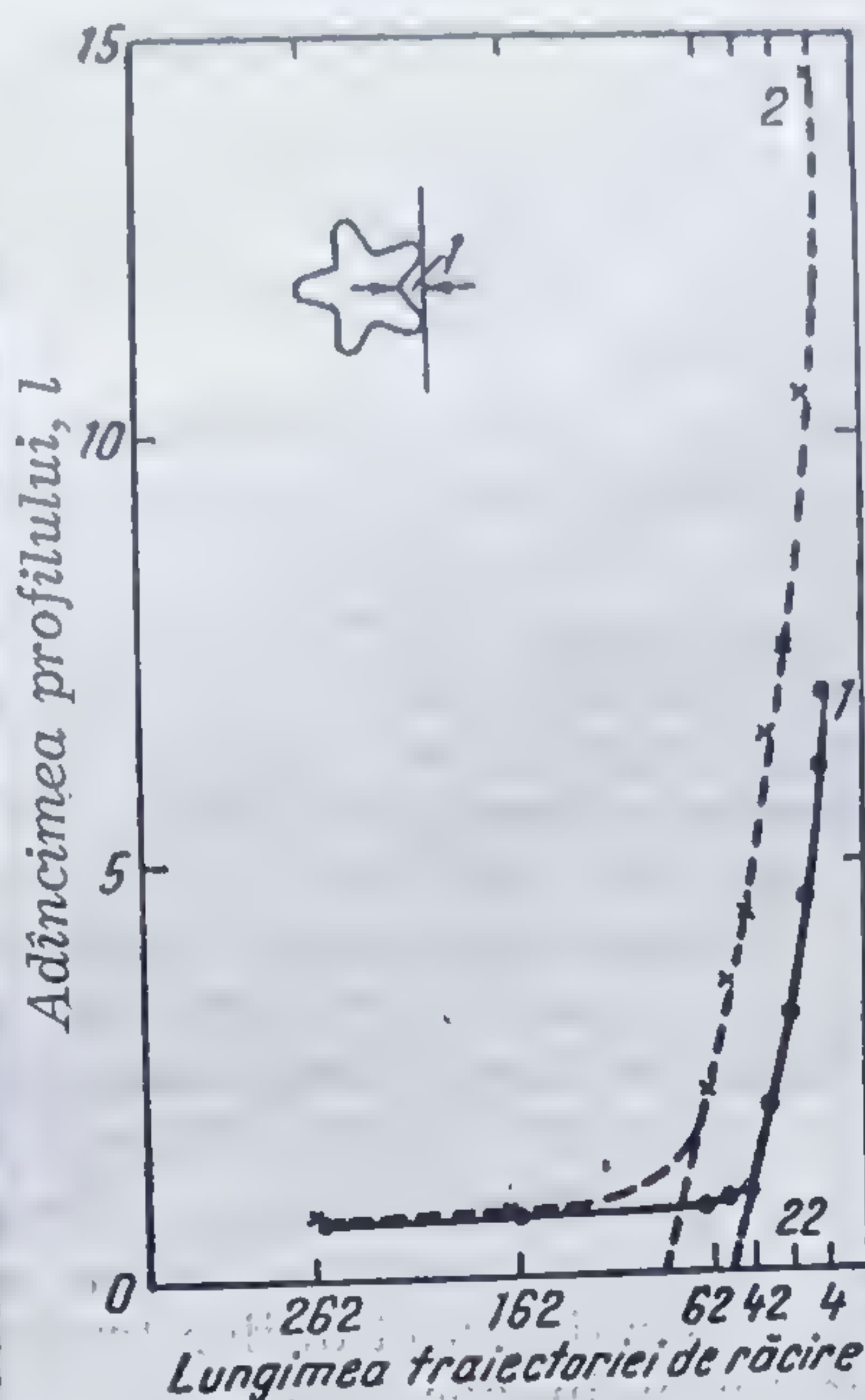


Fig. VI.51. Adâncimea profilului la monofilamente de naylon din topitură prin orificii în formă de stea, raportată la lungimea traiectoriei de răcire în aer [131]:
1 — $W=2,5$ g/m, $V_L=550$ m/min; 2 — $W=5,0$ g/m, $V_L=550$ m/min.

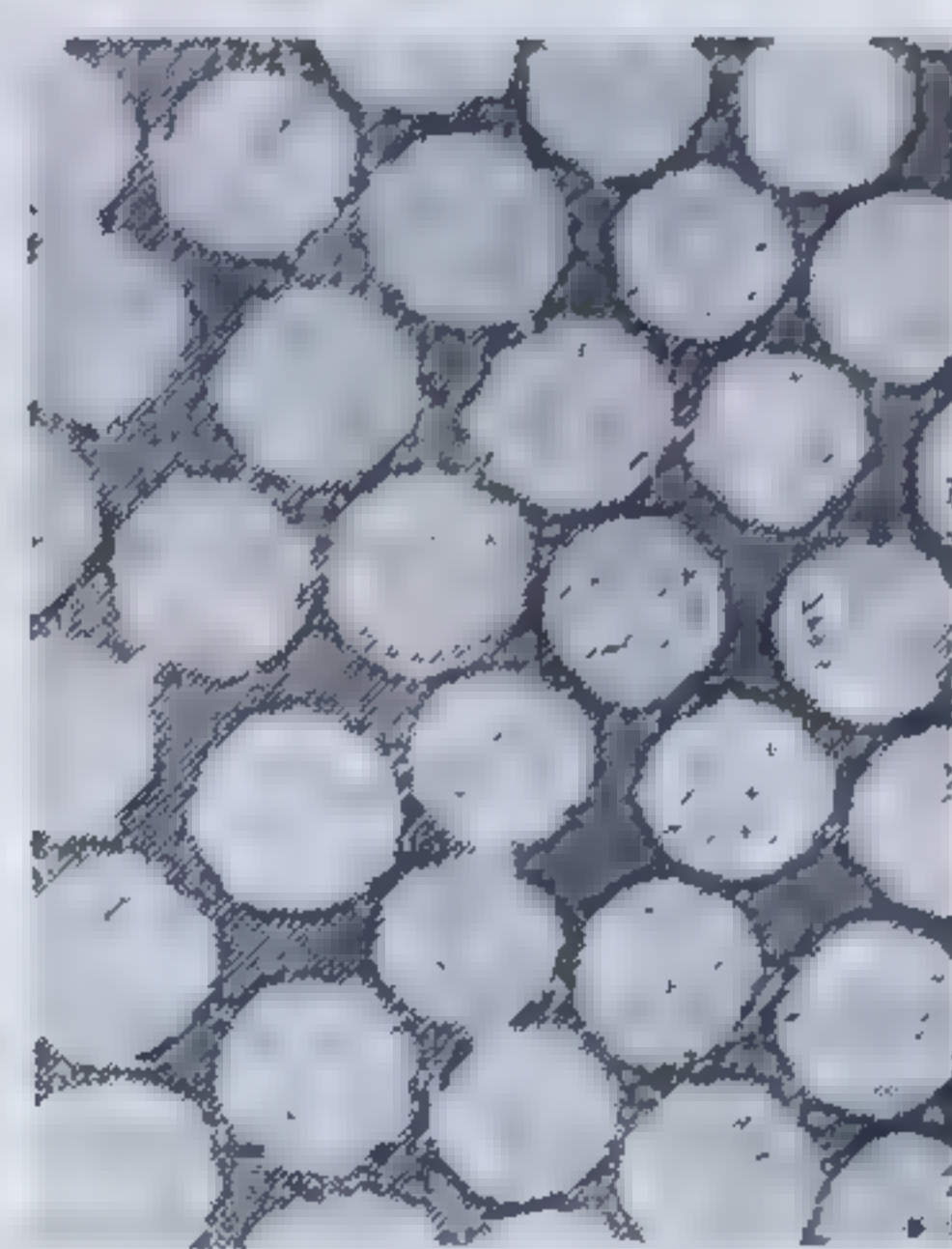


Fig. VI.52. Secțiunile transversale ale stratului dublu, poli-amide în manta și polietilenă în miez [153].

gul liniei de contact, dar nu formează un amestec sau o topitură omogenă. Se aplică două posibilități pentru construirea acestor fibre bicomponente. De obicei, cele două componente sînt unite una lîngă alta, formînd fibre asimetrice cu încrețire elicoilală [152], în celălalt caz, cele două componente formează straturi concentrice, conducînd astfel la fibre simetrice, cu două straturi, cu structuri miez-înveliș [153]. Secțiunile transversale ale acestor fibre sînt prezentate în fig. VI.52. Se pot folosi două topituri de polimeri cu aceeași constituție, dar cu viscozități diferite sau perechi de polimeri compatibili, cu constituții diferite (poliamide, poliolefine, poliesteri și polimeri vinilici) în această metodă de filare.

Diferența de contracție necesară pentru încrețirea în spirală se datorește nu numai proprietăților polimerilor componenți, ci probabil și orientării diferite la filare, produsă în cele două părți ale filamentului compus.

Bibliografie

1. Calistru, E. *Curs de tehnologia fibrelor artificiale*, București, Editura didactică și pedagogică, 1961, p. 6.
2. Rogovin, Z. A. *Himia i tehnologia iscusstvenih volokon. Sbornic*, Moscova, Izdatelstvo inostranoi literatury, 1955, p. 186.
3. Ionescu Muscel, I. ș.a. *Fibrele policlorvinilice în fabricația produselor textile*. Vol. I. București M.I.U., Centrul de documentare și publicații tehnice, 1971, p. 15.
4. Paleori-Henssler, M. *Textiles Chimique*, 10, oct. 1971, p. 1.
5. Champetier, G. *Les fibres textiles*, Paris, Collection Armand Colin, 1959, p. 12.
6. Koslowski, H. I. *Chemiefasern*, 21, nr. 5, 1971, p. 348.
7. * * * Prospectul : Viscoză „super-super cord”, al Soc. SPA Italia, 1971, p. 13.
8. * * * *Chemical age*, 102, febr. 1971, p. 6.
9. * * * *Plastiques Modernes et Elastomeres*, 23, nr. 4, 1971, p. 10.
10. * * * *Hydrocarbon Processing*, iulie 1971, p. 75.
11. Thimm, J. *Chemiefasern*, 9, 1971, p. 765.
12. Mark, H. ș.a. *Encyclopedia of Polymer Science and Tehnology*, vol. VI, New York, Interscience Publishers, 1967, p. 505.
13. Smith, H. D. *Am. Soc. Testing Mater. Proc.*, 44, New York, 1944, p. 542.
14. ASTM Standards on Textile Materials, sept. 1963, p. 353.
15. Dorest, B. *The Textile Manufacturer*, apr. 1970, p. 1293.
16. * * * Pe teme actuale „Unele aspecte privind încărcarea electrostatică a produselor textile”, 1971; București, 1971, M.I.U. Centrul de documentare și publicații tehnice, 1971.
17. Warin, R. *Modern Textiles*, 2, 1971, p. 28.
18. Wegner, W. ș.a. *Textiles Chimiques*, 3, 1971, p. 34.
19. Grafton, P. M. Spinner, Weber, *Textilveredlung*, 3, 1971, p. 180.
20. Gherfter, P. L. ș.a. *Textilnaia Promislennosti*, 2, 1971, p. 68.
21. Rogovin, Z. A. *Osnovii himii i tehnologii proizvodstva himiceskih volokon*, vol. I. *Proizvodstvo iscusstvennih volokon*, Moscova, Isdatelstvo „Himia” 1964, p. 65.
22. Funck, W. *Chemiefasern*, 22, nr. 6, 1972, p. 518.
23. Ohlberg, G. N. ș.a. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1, 1959, p. 114.
24. Beck, M. N. ș.a. *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 1965, p. 2131.
25. Geil, P. H. *Polymer Single Crystal*, New York, 1963, p. 288.
26. Geil, P. H. *Chem. Eng. News*, 43, 1965, p. 72.
27. Richardson, M. J. ș.a. *J. Polymer Sci.*, 4, 1963, p. 221.
28. Statton, O., ș.a. *J. Appl. Polymer Sci.*, 3, 1960, p. 357.
29. Fischer, E. W. *Faserforsch. Textiltech.*, 15, 1964, p. 545.
30. Flory, P. J. ș.a. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3548.
31. Mandelkern, L. ș.a. *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 3386.
32. Fatou, I. G. ș.a. *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 417.
33. Flory, P. J. *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 223.
34. Fischer, E. W. ș.a. *Angew. Chem.*, 74, 1962, p. 551.
35. Hirai, N. ș.a. *Rep. Fac. Sci., Okayama Univ.*, 2, 1961, p. 1.
36. Weeks, J. J. *J. Res. N. Bur. Std., A*, 67, 1963, p. 441.
37. Peterlin, A. *J. Polymer. Sci.*, 1, 1963, p. 279.
38. Asmussen, F. ș.a. *Makromol. Chem.*, 93, 1967, p. 175.
39. Peterlin, A. ș.a. *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 1403.

40. Hoffman, J. D. ș.a. J. Res. N. Bur. Std., 66, 1962, p. 13.
41. Slichter, W. P. J. Polymer. Sci., 35, 1958, p. 77.
42. Corbiere, J. Man-Made Fibers. Science and Tehnology, vol. I, New York, Interscience Publisher 1967, p. 133.
43. Kurashiki Kowai ș.a. Brevet Japoncz, 232, 163 (1947).
44. Eichengrün, H. Brevet francez, 669, 309, (1946).
45. * * * Brevet S.U.A., Du Pont de Nemour, 2, 404, 714 (1947).
46. Corbiere, J. Brevet francez, 913, 164 (1940), brevet SUA 2, 481, 294 (1949).
47. Mouchiroud-Trillat Brevet francez, 913, 926 (1948).
48. Stüchlik, A. Brevet francez, 1, 411, 784 (1967).
49. Corbiere, J. Rayonne, Fibranne et Fibres Synth., 7, 1965, p. 287.
50. Salle-Trillat Brevet francez, 1, 011, 428 (1957) și brevet S.U.A., 2, 589, 870 (1952).
51. Glenn, K. ș.a. Chem. Eng. Progress, 45, 1949, p. 180.
52. Rosset, J. Brevet francez, 1, 027, 006 (Rhodiaceta, 1957).
53. Mosse, P. Brevet francez, 1, 087, 327 (1958).
54. Süvern, L. S. Künstliche Seide, Ed. 5-a, 1931, p. 82.
55. Mouchieroud-Trillat Brevet S.U.A., 2, 472, 842 (1948).
56. * * * Brevet U.S.U., 2, 825, 120 (Eastman Kodak, 1949).
57. Stüchlik, A. Brevet francez, application 37, 664 (1965).
58. Niogret B. Brevet S.U.A. 1, 921, 426 (1946).
59. Corbiere, J. Teintex, nr. 12, 1961, p. 379.
60. Brown, K. Textile Res. J., 25, 1955, p. 891.
61. Weissemberg, F., Brevet francez, 822, 284 (1946).
62. * * * Brevet francez, 837, 555 (I. G. Farben, 1947).
63. * * * Brevet S.U.A., 2, 386, 173 (American Viscose, 1947).
64. Stüchlik, A. Brevet francez, 1, 411, 784 (Rhodiaceta 1967).
65. Ziabicki, A. Man Made Fibers, Science and Tehnology, vol. I, New York, Interscience Publis., 1967, p. 169.
66. Williams, M. L. ș.a. J. Am. Chem. Soc., 77, 1955, p. 3701.
67. Thompson, A. B. in Fibre Structure de Hearle, Manchester, Eds. Butterworth and the Textile Inst. 1962, p. 28.
68. Ziabicki, A. ș.a. Kolloid-Z., 171, 1960, p. 111.
69. Mihailov, N. V. Himiceskie volokna, 1, 1959, p. 33.
70. Tordella, J. P. J. Appl. Phys., 27, 1956, p. 454.
71. Sauer, H. Faserforsch. Textiltech., 7, 1956, p. 561.
72. Griehl, W. ș.a. Faserforsch. Textiltech., 9, 1958, p. 226.
73. Kudryavtsev, G. I. ș.a. Textilnaia Promişlenosti, 18, 1958, p. 15.
74. Ziabicki, A. ș.a. J. Appl. Polymer Sci., 2, 1959, p. 14.
75. Ziabicki, A. ș.a. J. Appl. Polymer Sci., 6, 1962, p. 111.
76. Cappuccio, V. ș.a. Chim. Ind. Milano, 44, 1962, p. 463.
77. Freeman, H. ș.a. J. Appl. Polymer Sci., 8, 1964, p. 2389.
78. Ziabicki, A. Chem. Stosowana, 3, 1960, p. 151.
79. Andrews, E. H. Brit. J. Appl. Phys., 10, 1959, p. 39.
80. Kase, E. și Matsuo, T. Sen-i-kikai Gakkaishi, 18, 1965, p. 188.
81. Kase, E. ș.a. J. Polymer Sci., 1965, p. 2541.
82. Ziabicki, A. Faserforsch. Textiltech., 8, 1957, p. 467.
83. Pechoc, V. Faserforsch. Textiltech., 10, 1959, p. 62.
84. Mikheev, M. A. Osnovi Teploperedaci, Moscova, Gosenergoizdat, 1956, p. 19.
85. Mueller, A. C. Trans. Am. Inst. Chem. Engr., 38, 1942, p. 613.
86. Roberts, J. K. Heat and Thermodynamics, Londra, Blackie and Son, 1940, p. 58.
87. Wilhelm, G. Kolloid-Z., 208, 1966, p. 97.
88. Barnett, T. R. Symposium on Fiber Spinning and Drawing, New York, sept. 1966, p. 88.
89. Sano, Y. ș.a. Kogaku Kogaku, 30, 1966, p. 135.
90. Sano, Y. ș.a. Kogaku Kogaku, 28, 1964, p. 275.

91. Culpin, M. F. ș.a. J. Sci. Instr., 36, 1959, p. 28.
92. Nishiumi, S. Sen-i-kikai Gakkaishi, 18, 1965, p. 174.
93. Ziabicki, A. ș.a. Kolloid-Z., 171, 1960, p. 51.
94. Klare, H. și Gröbe, A. Faserforsch. Textiltech., 6, 1955, p. 97.
95. Hillier, K. W. Comunicare publică 1962, (ICI Ltd. Harrogate).
96. Ziabicki, A. Chem. Stosowana, 4, 1961, p. 475.
97. Ziabicki, A. Chem. Stosowana, 1, 1964, p. 57.
98. Ishizuka, O. Sen-i-Gakkaishi, 19, 1963, p. 488.
99. Ziabicki, A. Symposium on Fiber Spinning and Drawing, New York, sept. 1966, p. 112.
100. Manabe, T. Sen-i-Gakkaishi, 21, 1965, p. 107.
101. Higgins, T. D. ș.a. J. Appl. Polymer Sci., 8, 1964, p. 2399.
102. Ziabicki, A. J. Polymer Science, 10, 1966, p. 2079.
103. Diacik, I. ș.a. Faserforsch. Textiltech., 14, 1963, p. 413.
104. Inoue, M. J. Polymer Sci., 1, 1963, p. 2013.
105. Chappel, F. P. ș.a. J. Appl. Chem., 14, 1964, p. 12.
106. Simmens, S. C. J. Text. Inst., 46, 1955, p. 715.
107. Sheehan, W. C. J. Appl. Polymer Sci., 8, 1964, p. 2359.
108. Ziabicki, A. Kolloid-Z., 167, 1959, p. 132.
109. Ruscher, Ch. ș.a. Faserforsch. Textiltech., 11, 1960, p. 165.
110. Tsuruta, M. ș.a. Kobunshi Kagaku, 15, 1958, p. 243.
111. Ruscher, Ch. ș.a. Faserforsch. Textiltech., 10, 1961, p. 245.
112. Ruscher, Ch. ș.a. Faserforsch. Textiltech., 12, 1959, p. 214.
113. Ishizuka, O. ș.a. Kogyo Kagaku Zasshi, 65, 1962, p. 603.
114. Stuart, H. A. Die Physik der Hochpolymeren, vol. II, Berlin, Springer Verlag, 1956.
115. Albrecht, W. ș.a. Poliamidy, WNT, Warsaw, 1964, p. 107.
116. Reichle, A. ș.a. Angew. Chem., 74, 1962, p. 562.
117. Boasson, E. H. J. Polymer Sci., 17, 1955, p. 311.
118. Wasiak, A. și Ziabicki, A. Raport nepublicat, 1965.
119. Takahashi, M. Sen-i-Gakkaishi, 15, 1959, p. 254, 259.
120. Ziabicki, A. Chem. Stosowana, 1, 1964, p. 57.
121. * * * Svit narodni podnik, Brevet polonez, 35, 344 (1953).
122. * * * Brevet englez, 712, 950 (1954).
123. Yumoto, H. Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 1958, p. 353.
124. Ishizuka, O. Sen-i-Gakkaishi, 19, 1964, p. 488.
125. Hookway, D. C. J. Textile Inst., 49, 1958, p. 292.
126. Natus, D. și Sauer, H. Faserforsch. Textiltech., 7, 1956, p. 468.
127. Marshall, I. ș.a. Proc. Roy. Soc. (London), 221, 1954, p. 541.
128. Roth, W. ș.a. Faserforsch. Textiltech., 11, 1960, p. 312.
129. Kluk, Z. Zaklady Wlozien Sztucznych, Gorzow, Poland — raport nepublicat, 1960.
130. Manabe, T. Text. Res. J., 1, 1966, p. 80.
131. Fourné, F. Synthetische Fasern, Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1964.
132. Kluk, Z. Zaklady Wlozien Sztucznych, Gorzow, Poland, 1959, raport nepublicat.
133. Natus, D. și Sauer, H. Faserforsch. Textiltech., 8, 1957, p. 150.
134. * * * Brevet englez, 762, 190 (1963).
135. Ziabicki, A. Kolloid-Z., 175, 1961, p. 14.
136. Kluk, Z. Zaklady Wlozien Sztucznych, Gorzow, Poland, 1965, raport nepublicat.
137. Chevalier, P. Brevet francez, 955, 625 (1947).
138. Wood, L. și Hill, A. A. Brevet englez, 710, 087 (1950).
139. Bolland, F. Brevet R.D.G., 11, 746 (1954).
140. Ludewig, H. Brevet R.D.G., 22, 607 (1955); brevet R.D.G., 23, 616, (1956).

141. Böhrringer, H. s.a. Melland Textilber., 36, 1955, p. 677 ; Faserforsch. Textiltech., 9, 1958, p. 405 ; Böhrringer II. — Z. Ges. Textilind., 75, 1957, p. 745.
142. Ludewig, H. Polyesterfasern, Berlin, Akademie Verlag, 1964, p. 302.
143. Bolland, F. s.a. Mitt. Inst. Textiltechnologie Chemiefasern, Rudolfstadt, 3, 1959, p. 173.
144. Gröbe, V. s.a. Faserforsch. Textiltech., 14, 1963, p. 249.
145. Scott, P. T. Brevet S.U.A., 3, 095, 258 (1963).
146. * * * Brevet englez, 896, 955 (1962).
147. * * * Brevet belgian, 622, 186 (1962).
148. * * * Text. Chem. Res. Co., Neth. Appl., (Vaduz) 6, 402515 (1964).
149. * * * Brevet S.U.A. 2, 386, 173 (1943).
150. * * * Brevet S.U.A. 3, 038, 240 (1962).
151. * * * Brevet japonez, 6, 401, 338 (1964).
152. Fouré, F. Chemiefasern, 10, 1964, p. 728.
153. Stratman, M. Z. Ges. Textilind., 63, 1961, p. 249.

CHIMIA ȘI TEHNOLOGIA FIBRELOR ARTIFICIALE

VII. Fibre artificiale celulozice tip viscoză

VII.1. Generalități

Fabricarea de fire și fibre artificiale după procedeul viscozei este unul din domeniile cele mai dificile, dar și cele mai interesante din tehnica chimiei [1, 6]. Deși există astăzi cunoștințe sigure despre structura moleculei de celuloză, se cunoaște comportarea ei în reacții chimice de transformare și s-a realizat un volum mare de lucrări de cercetare în industrie, institutele de cercetări științifice și universități, nu s-a putut aduce o lămurire completă a tuturor fenomenelor chimice și fizice care se produc în cursul fabricației fibrelor.

Acest lucru este valabil în special pentru procesele care se petrec la fabricarea fibrelor din viscoză în baia de filat, ca și pentru însemnătatea pe care o au condițiile de lucru pentru stabilirea proprietăților structurale ale fibrelor și în final pentru proprietățile lor fizice și tehnologice. În special cu privire la această ultimă problemă nu este întotdeauna suficient de a se aplica experiențele pentru a reproduce anumite proprietăți de fibre, așa încât pînă azi în industria de viscoză, empiricul mai joacă un rol care nu poate fi subapreciat, ceea ce determină menținerea unor instalații pilot dezvoltate. Mai trebuie să evidențiem faptul că adesea condițiile de lucru avantajoase determinate în instalațiile pilot nu se pot reproduce în practica industrială decît cu mari dificultăți. Pe de altă parte, anumite condiții odată stabilite, în instalațiile de producție trebuie respectate în funcționare cu cea mai mare exactitate.

Experiența a arătat că cele mai mici devieri de la normele tehnologice — care în alte ramuri ale industriei chimice pot fi considerate în cadrul limitei erorilor admisibile — în întreprinderile de viscoză pot duce deseori la greutăți considerabile — în special la filare, conducînd la degradarea calității textile ale fibrelor produse. Cu toate acestea, industria de viscoză are și ea sarcina permanentă de a îmbunătăți calitatea fibrelor.

Industria textilă ridică și ea tot mai multe probleme privind calitatea fibrelor, legate de măsurile de raționalizare necesare. Pe de altă parte, dependența firelor textile de influența continuă a metodei ca și concurența

puternică a fibrelor sintetice, obligă industria de viscoză să caute permanent noi domenii de desfacere pentru produsele sale, ceea ce este posibil numai prin transformări mai mari sau mai mici ale proprietăților fibrelor.

În industria textilă viteza de lucru care devine tot mai mare, determinată de mașinile moderne de prelucrare, ca și automatizarea progresivă cer o îmbunătățire a proprietăților fibrelor. Pe lângă o stabilitate mai mare a suprafeței ca protecție contra deteriorărilor mecanice prin solicitări de frecare, este de dorit o alungire plastică mai redusă în favoarea unei elasticități mai mari. Aceasta este necesar îndeosebi pentru prelucrarea la mașini de urzit moderne de înaltă capacitate, la care contrar vechiului mod de lucru al urzitorului, firele sînt duse libere pe un traseu lung. Astfel pericolul de supraîntindere — cu urmările ce devin vizibile în produsul finit — a devenit mult mai mare, decît era în cazul modului de lucru mai vechi. În continuare, industria textilă modernă a solicitat lungimi continue de fir mai mari decît înainte, și pe cît posibil lipsite de noduri. Prin pătrunderea fibrelor sintetice industria de fire de viscoză a pierdut în continuare domeniul important al ciorapilor de damă, cu repercusiuni serioase și în sectorul de lenjerie.

Perfecționări calitative, în special creșterea rezistenței la rupere, legate de capacitatea mai redusă de umflare, au permis a se introduce la scară industrială tipuri așa-zise cu „înantă rezistență” în domenii tehnice de aplicare. În timp ce, la fire textile normale, de bună calitate, rezistența la rupere în stare condiționată este de 1,8—2,2 g/den pentru tipurile de „înantă rezistență” prevăzută pentru sectoarele industriale pînă în 1950, rezistența la rupere a crescut la 3,5—3,8 g/den. Așa cum reiese din fig. VII.1 a fost posibil bineînțeles numai prin modificări importante în procesul de filare — de a duce mai departe consecvent această perfecționare.

Astfel se găsesc azi pe piață tipuri de fire de viscoză a căror rezistență la rupere în stare condiționată este de 60 g/den și peste 69 g/den. În fi-

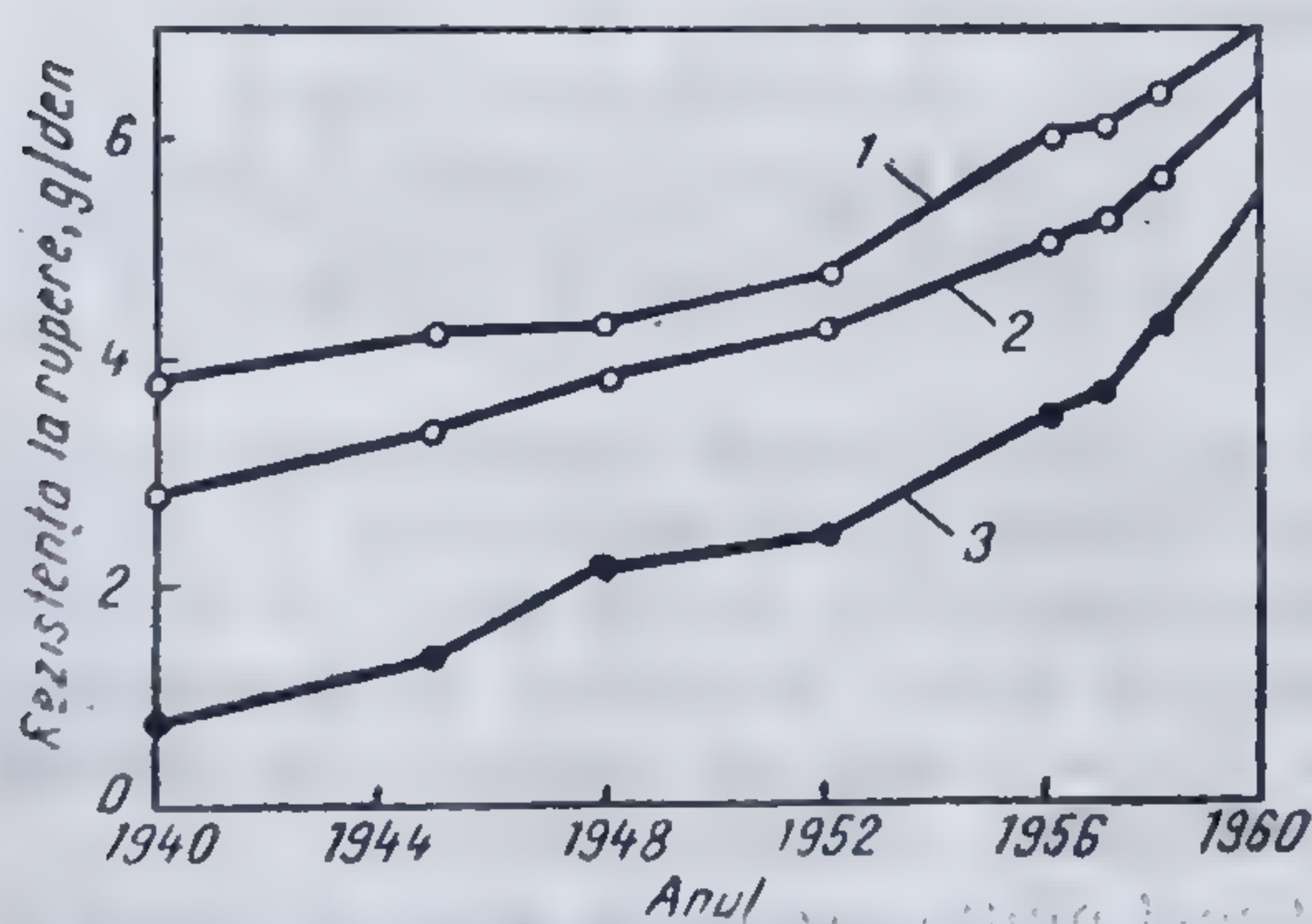


Fig. VII.1. Îmbunătățirea rezistenței la rupere a firului tehnic între anii 1940—1960 :
1 — uscat etuvă; 2 — condiționat; 3 — umed.

gura VII.2 se poate observa că s-a reușit și o reducere esențială a capacității de umflare. De mare importanță este, așa cum rezultă din fig. VII.3 ameliorarea considerabilă, a rezistenței la oboseală, dîndu-se astfel firului de viscoză o mai mare stabilitate și durată de viață la solicitări repetate. Aceste succese demonstrează că firele de viscoză pot înlocui cu succes bumbacul, în domeniul cordului pentru anvelope rezistînd și în acest domeniu la concurența fibrelor sintetice.

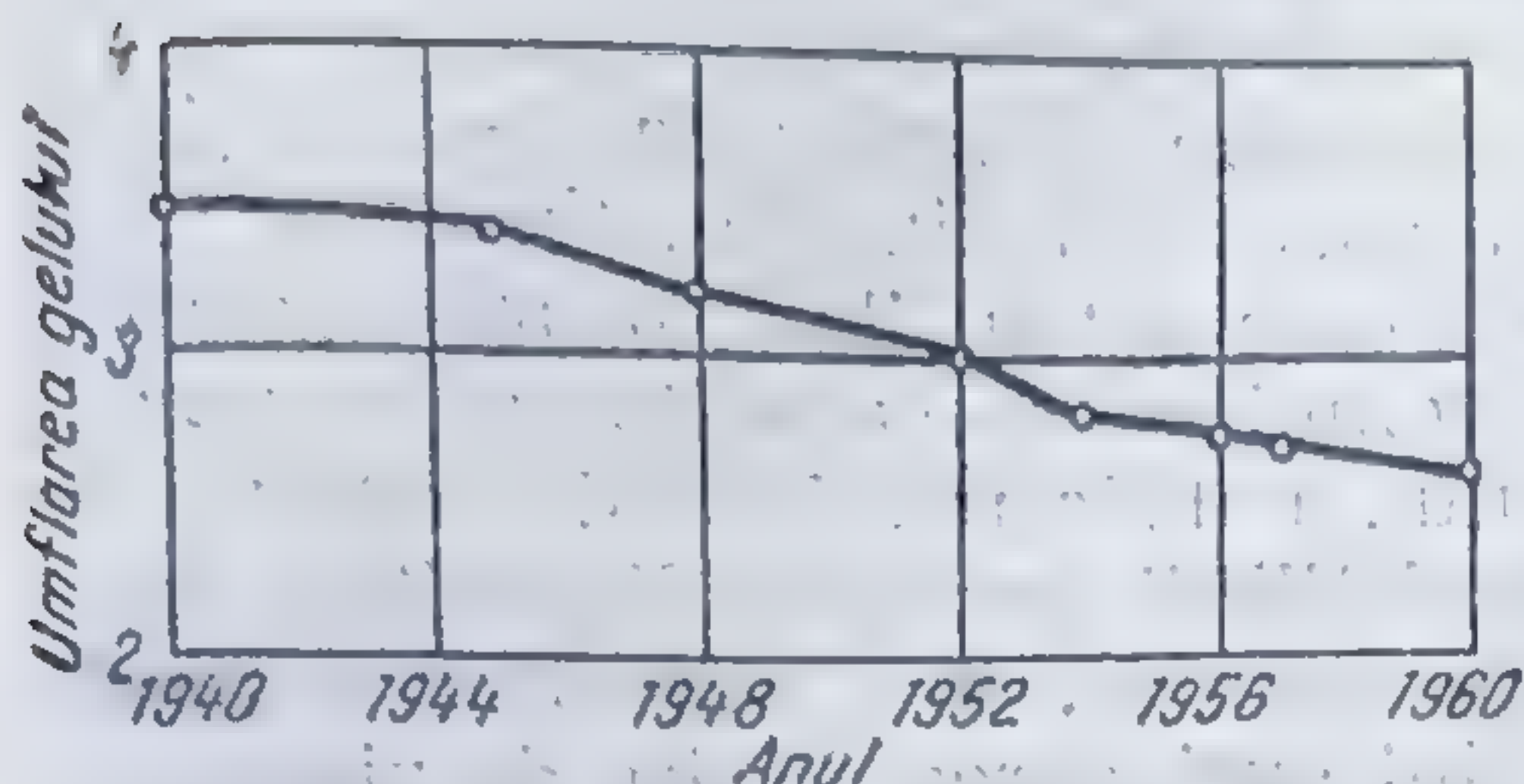


Fig. VII.2. Reducerea capacității de umflare la firele tehnice între anii 1940—1960.

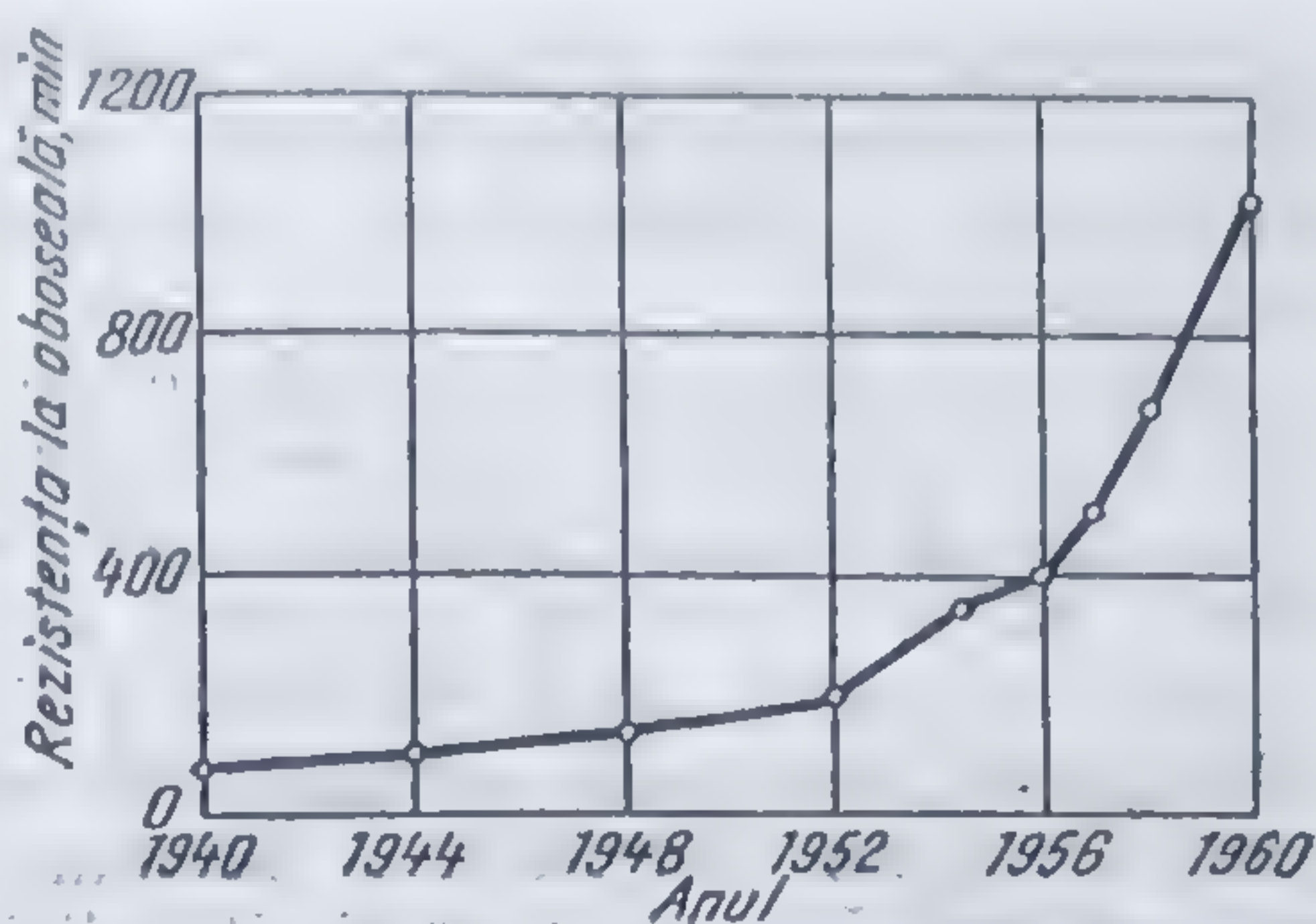


Fig. VII.3. Creșterea rezistenței la oboseală la firele tehnice, între anii 1940—1960 (după Schmith).

„Supertipurile“ de fire pentru anvelope cu o rezistență la rupere ridicată reprezintă azi peste 30% din întreaga producție de fire viscoză.

Celofibra prezintă de asemenea progrese însemnate. Astfel tipurile încrețite au câștigat tot mai mult teren, în special în industria prelucrătoare de lână s-au produs tipuri speciale nou create, în cantități importante destinate industriei de covoare.

Tipurile de celofibră cu rezistență ridicată își găsesc întrebuințarea în domeniul tehnic. În sectorul de rufărie aceste fibre nu corespund, deși prezintă valori reduse de umflare, deoarece sînt lipsite de stabilitatea formei și prezintă tendințe de împîslire în procesele de spălare. De aceea, în domeniul celofibrei, tipurile de fibre fabricate după procedee noi în curs de experimentare, așa-denumitele „fibre cu modul ridicat“ ca și „fibrele polinozice“ nu corespund pe deplin la nivelul actual al dezvoltării lor din punct de vedere al rezistenței la frecare. Se pare totuși că, cunoștințele obținute la supertipurile de cord, la fibrele polinozice și în procedee de filare cu totul noi vor conduce la fabricarea unor celofibre care își vor găsi utilizarea în sectorul de rufărie.

Explicațiile scurte prezentate arată destul de evident că întreprinderile de viscoză, trebuie să efectueze permanent lucrări importante și multilaterale de cercetare și dezvoltare. Aceasta se justifică dacă se ține seama că dezvoltarea se produce într-o perioadă cu cheltuieli care cresc continuu pentru energie, salarii și parțial și pentru materii prime și că tipurile noi de fibre enunțate sînt încărcate cu costuri de revenire considerabil ridicate. Paralel cu lucrările de perfecționare, industria de fibre de viscoză este forțată să automatizeze și să raționalizeze pe cît posibil procesele de lucru tehnologice.

La celofibră formarea fibrei de la duza de filare pînă la fibră gata uscată și condiționată se realizează azi cu flux continuu.

Construcția și utilizarea mașinilor de filat continue necesită cheltuieli de investiție foarte mari. Aceste mașini pot fi utilizate rațional numai

atunci cînd pe loc de filare și unitate de timp se poate produce o cantitate de fir suficient de mare. Rezultă că fire cu titru fin pot fi filate rațional pe aceste mașini numai atunci cînd se poate lucra cu viteze de filare neobișnuit de mari.

Deosebirile între procedeele de fabricație a firelor de viscoză și ale celofibreii sînt determinate de structura specială a fibrelor. Firele se compun din mai multe filamente separate și care pot fi filate, în mod teoretic, într-o lungime infinită. Lungimea este delimitată de capacitatea de cuprindere a organelor de prelucrare a firului. Fabricarea firului continuu de viscoză necesită trecerea firului în cursul filării pe multe dispozitive separate, o tratare ulterioară și bobinare pe formate, cu o capacitate limitată de preluare. Urmare acestei situații în întreprinderea de fire de viscoză se necesită un număr corespunzător de mare de locuri de filare precum și un număr mare de mașini textile pentru operațiile de răsucit, bobinat și altele. Celofibra este din contra un material cu fibră scurtă, formată din fibre separate. La fiecare loc de filare se pot fila mii de fibre separate, care sînt apoi duse împreună în „cabluri” la dispoziție, unde se produce tăierea acestora la lungimea dorită, urmată de tratarea ulterioară, uscarea și condiționarea. Dacă se face abstracție de destrămătoarele mecanice, prin care trece fibra după tăierea cablului și uscare, atunci se remarcă că lipsesc cu totul în fabrica de celofibră mașinile de prelucrare.

VII.2. Domenii de utilizare

S-a constatat că sînt necesare lucrări experimentale importante pentru a înlătura lipsurile legate de producția inițială pentru ca din marfa de lux să se producă o marfă de larg consum.

Înainte de a studia în amănunt pătrunderea în continuare a firelor de viscoză în industria textilă, trebuie să menționăm că după inventarea iluminatului cu gaz au fost utilizate și cantități considerabile de fire de viscoză pentru fabricarea ciorapilor, pentru iluminatul cu gaz și că această ramură industrială poate fi considerată pînă în primii ani ai secolului 20, ca unul din consumatorii principali ai industriei de fire de viscoză.

Industria bunurilor de consum era mai greu accesibilă pentru firele de viscoză decît ramurile industriale menționate anterior. Denumirea de mătase artificială trezea la consumatori asociația unui produs de surogat, pentru care se creaseră prejudecăți. Se credea, datorită denumirii de mătase artificială că s-a pus problema utilizării fibrei în loc de mătase naturală. Această concepție și-au însușit-o în unele țări și autoritățile, care au încercat introducerea firelor de viscoză ca marfă de lux cu taxe mari.

Prima ramură textilă din industria bunurilor de consum care s-a arătat interesată în prelucrarea fibrelor de viscoză a fost ramura de tricotaje care începînd din 1912 au preluat cantități crescînde de fire. Pe atunci se găseau doar titruri grosiere de 200 pînă la 300 denier, ceea ce a limitat

la început extinderea utilizării firelor de viscoză. Dar după ce industria viscozei a reușit în 1920 să fabrice titruri mai fine, tricotajele au devenit consumatorii principali, rămânând astfel până în 1940. În țesătorii au pătruns mai lent. Aceasta se datorează în parte și fabricației căci aici apar mai vizibil lipsurile de calitate decât la mărfurile textile menționate mai înainte. Astfel se înțelege că la început s-au realizat din fire viscoză articole țesute lipsite de pretenții ca de exemplu anumite căptușeli, sau țesături satinat pentru costume de expoziții și teatre și altele asemănătoare, deci mărfuri, la care se prefera luciul puternic al materialului textil.

După ce s-au obținut ameliorări calitative esențiale ale firelor de viscoză s-au realizat în special titruri fine, firele au prezentat interes și pentru celelalte țesătorii, într-o măsură crescândă. Firele de viscoză s-au prelucrat mai întâi în țesătorii de bumbac și anume în țesătorii pentru căptușeli, care anterior se produceau din fire de bumbac. Totuși a trebuit să se treacă încă mult timp cu greutate importante, o problemă esențială fiind și găsirea procedeelor de încheiat adecvate. Astfel abia în 1940 s-a ajuns să se prelucraze aproape un sfert din producția de fire viscoză în țesătoriile de căptușeli. Odată cu obținerea ameliorării calității firelor a început să crească în fine în țesătoriile de mătase, interesul pentru noul material textil. În centrele cunoscute ca Krefield, Lyon și Camo s-au fabricat din fire de viscoză materiale pentru cravate, catifele, satinuri și țesături de tafta.

Un articol deosebit de solicitat în primul rând în materie de modă, dar care ulterior și-a pierdut însemnătatea în anii 1950 și 1951 a fost țesătura crep din fire viscoză, care datorită prețurilor avantajoase au prezentat interes unor categorii largi de consumatori făcând o concurență considerabilă țesăturilor crep din mătase naturală. Prin aceasta firele de viscoză au ajuns în atelierele de răsucit unde s-au obținut pe lângă fire crep și fire răsucite cu efect de cele mai diverse feluri, în parte în amestec cu alte fire, care și-au găsit utilizarea în multe articole de modă. O compensare pentru pierderile suferite în domeniul țesăturilor din crep — ca și în câteva alte domenii — a oferit-o desfacerea crescândă a firelor de viscoză în țesătorii, care fabricau căptușeli din mătase naturală. Aceste țesătorii au trecut într-un tempo destul de rapid la utilizarea viscozei. Posibilitățile descoperite în ultimele două decenii ale industriei de viscoză de a produce fire cu o înaltă rezistență au deschis noi domenii de desfacere, respectiv acela al articolelor și al țesăturilor tehnice.

În anul 1960 aproximativ 30% din producția de fire viscoză s-a prelucrat în articole tehnice. Domeniile principale de utilizare cuprind: fire răsucite pentru rețele destinate fabricației de anvelope, inserții pentru curele de transmisie și benzi transportoare. Pe lângă aceasta se mai folosesc fire de viscoză cu o înaltă rezistență pentru prelate protectoare la automobile, împletituri de acoperire și cașerare, parașute și burdufuri pneumatice, pânză însoțitoare pentru calandre și mașini sub presiune, plase contra țințarilor, pânze pentru protecții, furtunuri, țesături pentru încălțăminte, curele și multe alte articole tehnice.

Introducerea fibrelor artificiale scurte de viscoză în industria textilă s-a desfășurat mai dificil decât aceea a firelor. Aceasta s-a datorat în parte faptului, că eforturile cercetătorilor s-au îndreptat la început spre un scop greșit : se căuta ca noile fibre să concureze în primul rînd cu lîna ceea ce nu s-a putut realiza din cauza proprietăților calitative insuficiente ale noului material. Urmarea de needitat al acestui lucru a fost că după terminarea primului război mondial în timpul căruia sub presiunea necesității de materie primă s-a utilizat noul material de fibre în cele mai diverse ramuri ale țesătoriilor și a industriei textile, s-a început din nou căutarea asiduă a materialelor din fibră naturală.

Utilizarea fibrelor artificiale în cele mai diverse domenii a lăsat însă să se vadă unde se găsesc principalele lor neajunsuri, și așa industria de fibre chimice a trebuit să lucreze la ameliorarea calității lor. Tipurile ameliorate și-au găsit apoi relativ repede locul în filaturile de bumbac și de lînă. Totuși nu se poate trece cu vederea că și acest lucru s-a produs sub o anumită presiune, țările care au făcut primii pași pentru o utilizare extinsă a celofibrei au fost : Germania, Italia și Japonia în urma tendințelor de autonomie. Experiențele făcute aici au folosit apoi și celorlalte țări, așa încît, celofibra a devenit azi o noțiune exactă a unei materii prime atît pentru filaturile de bumbac cît și pentru filaturile de lînă.

Consumul orientativ de materii prime textile în filaturile de bumbac și lînă

Fibra	Filatura	
	Bumbac	Lînă
Bumbac	79%	4%
Lînă	1%	76%
Celofibra	20%	20%

Utilizarea diversă a țesăturilor din fire de celofibră sau fir melanj rezultă din tabelul VII.1. Pe de altă parte tabelul VII.2 arată domeniile de utilizare importante deschise celofibrei, evidențiind totodată în ce domenii nu a putut pătrunde prea adînc.

La domeniile de desfacere arătate în tabelul VII.2 se mai adaugă în

Situația orientativă a consumului de celofibră în producția de țesături

Destinația țesăturilor	%
Îmbrăcăminte pentru bărbați și băieți	4,8
Îmbrăcăminte de damă și copii	23,8
Șaluri și pînze	6,7
Căptușeli	30,5
Rufărie de casă (fețe de masă, cearceafuri)	2,8
Pînză de saltele, materiale de marchize	23,5
Stofe de mobilă, decorațiuni și perdele	59,8
Pături de dormit și de volaj	8,2
Diverse	19,4

ultimii ani industria de covoare, după ce s-a reușit să se fabrice fibre speciale pentru covoare. Trebuie menționat că în Statele Unite celofibra participă în prezent cu 50% la fabricarea așa-numitelor covoare „Tufted“.

Tipurile de fibre produse în ultimii ani de industria de celofibră cu o înaltă rezistență la rupere, au deschis celofibrei — analog cu fenomenul din domeniul fibrelor de cord de viscoză — în măsură crescândă piețe noi în sectorul tehnic. Într-o măsură mare, se utilizează azi țesături din fire de celofibră cu înaltă rezistență, ca țesături suport [insertie] pentru benzi transportoare. Alte domenii de utilizare sînt îmbrăcăminte de lucru și de protecție, huse de protecție pentru automobile, pînze pentru legat cărți, țesături pentru filtre, țesături suport pentru mase plastice, linoleum și straturi de folii, pînze însoțitoare pentru calandre și mașini de tipărit, prelate pentru mașini și corturi, pînze pentru aspiratoare de praf și așa mai departe.

VII.3. Principiile tehnice ale procedeului

Procesul tehnologic de obținere a fibrelor de viscoză cuprinde trei etape principale :

- a. prepararea chimică sau obținerea soluției;
- b. filarea;
- c. finisarea și prelucrarea textilă.

La aceasta se adaugă instalațiile anexe, dintre care cele mai importante sînt : stația de leșie, stația băii de filare și instalația de sulfură de carbon.

În stația de leșie se pregătesc soluțiile de hidroxid de sodiu necesare pentru alcalizarea celulozei, precum și dizolvarea xantogenatului ; tot aici are loc regenerarea leșiei reziduale rezultate de la alcalizarea celulozei.

Stației băii de filare îi revine sarcina de regenerarea băilor de coagulare de la filare. În instalația de CS_2 se produce sulfura de carbon necesară xantogenării.

VII.3.1. Secția de preparare pentru viscoză sau prepararea chimică :

Acestei secții îi revine sarcina de a transforma celuloza, care se livrează uzinelor sub formă de foi, în soluție de viscoză. Acest proces trece prin mai multe trepte. În prima treaptă celuloza este trecută în alcalii celuloză prin tratarea cu hidroxid de sodiu. Pentru aceasta se întrebuintează două metode. La prima celuloza în formă de foi este înmuiată în soluții de hidroxid de sodiu. Se vorbește atunci de alcalizare prin scufundare. Alcaliceluloza obținută prin scufundare, în care caz mai păstrează forma de foi se pre-

sează de hidroxidul de sodiu în exces și imediat este defibrată, formându-se astfel o masă albă, fărmicioasă, aparent uscată la pipăit. La cealaltă metodă celuloza în formă de foi se introduce într-un recipient cu soluție de hidroxid de sodiu și este amestecată intens. Această metodă de lucru e denumită „de amestecare” și se vorbește atunci de alcalizare continuă prin amestecare. Pasta de alcaliceluloză este trecută la stoarcere. Apoi stratul de alcaliceluloză se mărunțește obținându-se o alcaliceluloză similară calitativ cu cea produsă prin metoda de scufundare.

La fabricarea alcalicelulozei cea de a doua treaptă o constituie maturarea alcalicelulozei numită pe scurt „prematurare”. Alcaliceluloza este lăsată în voie un timp mai scurt sau mai lung la o temperatură joasă conform prelucrării ulterioare sau este menținută la o temperatură ridicată într-o aparatură specială. Se urmărește prin aceasta o reducere a lungimii macromoleculelor celulozei pentru a obține mai apoi o viscoză cu o viscozitate suficient de scăzută.

Alcaliceluloza prematurată este tratată apoi într-o a treia treaptă și prelucrată cu sulfură de carbon, ea este „sulfurată”. Prin acest procedeu se formează „Xantogenatul de celuloză și sodiu” sau „Xantatul”.

Într-o a patra treaptă se dizolvă în sfârșit xantogenatul în soluție de hidroxid de sodiu sau în apă, obținându-se soluția de viscoză. Această treaptă se numește „dizolvare”.

Viscoza este în continuare filtrată și dezaerată. Apoi este păstrată un timp anumit prin care capătă proprietățile necesare procesului de filare. Aceasta se numește maturarea viscozei sau scurt „maturarea”. Trebuie adăugat pentru completare că în ultimul timp s-a dezvoltat o metodă de lucru continuă și directă, în care începând de la alcalizarea până la soluția de filare, operațiile se realizează într-un singur aparat.

VII.3.2. Filarea

În filatură are loc formarea fibrelor din viscoză. La filare se separă celuloza care se află în viscoză lichidă și care constituie soluția de filare. Aceasta se produce prin trecerea viscozei filtrate și dezaerate prin orificiile fine ale unei filiere, într-o baie care realizează coagularea celulozei din soluția de filare.

Soluția care iese din orificiile fine ale filierei se solidifică în baia de filare în filamente fine, în funcție de compoziția viscozei și a băii de filare și transformă xantogenatul de celuloză mai mult sau mai puțin în hidrat de celuloză, care constituie firul de viscoză respectiv celofibra. Firele formate la solidificare, respectiv descompunerea firișoarelor de viscoză se trec peste anumite dispozitive ale mașinii de filat și sunt îndreptate spre dispozitivele de recepție. Aceste procedee sînt în general similare la fabricarea firelor de viscoză și a celofibrei. Un fir de mătase viscoză se compune din

mai multe filamente individuale, de aceea se întrebuintează la filare duze de filare care au atâtea orificii câte filamente trebuie să conțină firul. Firul rezultat la fiecare loc de filat se înfășoară pe mecanismul de recepție care poate fi o bobină sau centrifugă. În general, filarea mătăsii se face pe mașini cu bobine sau filare centrifugale. Până nu demult se întrebuinta și al treilea sistem cu valțuri de filare. În cazul firelor supercord firul de la filieră este supus unui proces de plastifiere și etirare în băi respective (băi de apă la 95—98 °C se conțin acid, provenit din acidul antrenat de fir din baia de coagulare).

Spre deosebire de mătase și fir super cord, la filarea celofibrei duza poate avea un număr de orificii (3 000—8 000) și mai recent chiar 60 000, funcție de sistemul constructiv al mașinii de filat. Se obțin astfel pe mașina de filat celofibra, la fiecare duză o panglică de fibre mai mult sau mai puțin groasă. Aceste mănunchiuri de fibre sînt duse mai departe peste organe de conducere sub forma de bastonașe în așa fel ca toate mănunchiurile de fibre care provin de pe o parte a mașinii de filat sînt adunate într-un cablu mai gros care trece la grupul de etirare compus din 3 cilindri („trio“). De aici cablul ajunge într-o mașină de tăiat, unde este tăiat la lungimea dorită.

La tipurile de celofibră superioare și în special la sortimentele cu rezistență ridicată nu este suficientă această metodă de lucru. Ca și la firele de viscoză cu rezistența ridicată sorturile superioare de celofibră necesită etirarea în apă fierbinte sau în acizi diluați. Pentru aceasta există mai multe posibilități: metoda cea mai simplă constă în conducerea cablului de la mașina de filat după părăsirea grupului „trio“ de etirare la un al doilea grup cu viteză de rotație mai mare, realizînd etirarea între cele două grupuri. În afară de faptul că etirarea întregului cablu necesită forțe importante, gradul de etirare realizat prin această metodă de multe ori nu este suficient. E mai bine și mai eficace dacă se etirează fiecare mănunchi de fibre ieșit din filiere între rolele în mișcare, înainte de a se forma cablul.

Această metodă de lucru face ca mașinile de filat respective să fie costisitoare. Ca o situație de compromis se lucrează deseori în așa fel încît se adună în grupe mai mici mănunchiurile ieșite de la filiere într-un cablu relativ subțire și aceasta se etirează între două role sau cilindri. Cîte mănunchiuri de la filiere se pot împreuna la această metodă de lucru depinde de numărul de orificii a filierei și de puterea de tragere ale grupelor de etirare.

VII.3.3: *Finisajul fibrei*

La xantogenarea alcalicelulozei, la maturația viscozei și în fine la descompunerea xantogenatului în baia de filare se formează o serie de produse secundare. Acestora li se mai adaugă baia de filare reținută de

firul filat. Pe lângă săruri și acid din baia de filare firele proaspăt filate mai conțin sulf elementar într-o formă mai mult sau mai puțin fin divizată. Ele trebuie curățate de toate aceste substanțe și aceasta constituie tratamentul de finisare. În principiu finisajul se desfășoară tratând firul într-o serie de băi consecutive. Prima și mai des o a doua baie este o baie de dezacidulare care are sarcina de a elibera firele de baia de filare. Firele se spală pînă la neutru și se desulfurează în continuare într-o baie alcalină. În baia următoare este îndepărtată prin spălare soluția întrebuintată pentru desulfurare. Urmează apoi neutralizarea firelor alcaline printr-o ușoară acidulare. După dorință sau necesitate mai poate fi adăugată o baie de albire, după care urmează o clătire și la nevoie acidulare. În cele mai multe cazuri o așa-numită „baie de avivare” constituie tratamentul final de finisare. Se folosește soluția sau emulsia unui agent de avivare. Agenții de avivare sînt substanțe sau amestecuri de substanțe chimice derivate ale materiilor grase și cărora le revine sarcina de a face firul moale și mătăsos. În continuare firele se usucă în camere tunel de uscare. Atunci cînd este vorba de fire sub formă de colaci, acestea se supun centrifugării pentru îndepărtarea cît mai înaintată a urmelor de lichid.

VII.3.3.1. Spălarea firelor

Tratamentul de finisaj a firelor de viscoză poate fi realizat în mai multe feluri. La procedeul de filare cu bobine se așază cîte 4 pînă la 6 bobine unele peste altele pe o țeavă perforată închisă la partea de sus. Aceste țevi cu bobine se așază pe o piesă de racord care se află pe fundul unei cade de spălare. Apoi cada este umplută cu prima soluție de finisare care este absorbită prin bobine și țevi. Cada golită se umple cu cea de a doua soluție de finisaj care este absorbită în același mod. În acest fel bobinele se tratează alternativ cu toate băile de finisare necesare. Această metodă de finisaj se numește „spălare prin aspirație” sau spălare sub vid.

La alte procedee de spălare a bobinelor acestea se așază suprapuse etanșate cu inele de cauciuc formînd coloane închise sus printr-un capac și strînse la un loc printr-un dispozitiv adecvat. Apoi se presează lichidul de finisaj din interior în afară prin coloanele de bobine. În acest caz se vorbește de „spălare sub presiune”.

Mai trebuie remarcat că unele uzine care lucrează după metoda filării cu bobine folosesc un alt mod de lucru realizînd prin spălare cu vid sau presiune numai desacidularea urmată de uscarea directă a bobinei nedesulfurate. Tratamentul următor de finisare se efectuează în aceste cazuri mai tîrziu pe formate obținute pe mașinile de răsucit. Spălarea acestor formate se poate face prin stropire, fie prin alte tratamente cu lichide (stropire directă sau spălare în jgheab) sau folosind aparate similare cu cele întrebuintate la vopsire.

Formatele rezultate de la filarea centrifugală (colaci) se finisează așezate pe suporturi potrivite și etanșate unele față de celelalte în mod asemănător cu bobinele de filat. Acestea se așază în formă de coloană și sînt tratate totdeauna după metoda spălatului sub presiune în agregate complexe.

VII.3.3.2. Spălarea celofibrei

Tratamentul de finisare a celofibrei se face în general asupra fibrei, după tăiere, pe o instalație folosind pentru transportul fibrei, site sau alte elemente. Masa de fibre este purtată sub dușuri de stropit, asigurînd astfel contactul intim cu soluția de tratare. Între zonele succesive de tratare, masa fibroasă trece printre cilindrii de stoarcere. După ultima zonă de tratare, înainte de a fi alimentată în uscător are loc stoarcerea finală. Acest procedeu de finisare a celofibrei este cunoscut sub denumirea de finisarea fibrei tăiate. Este posibilă și finisarea celofibrei înainte de tăiere. În acest caz se conduce cablul prin mai multe zone de tratare cu stoarceri intermediare și o stoarcere finală. Astăzi se acordă prioritate procedului de finisare a celofibrei tăiate și se întrebuintează finisarea în cablu numai în cazuri speciale.

VII.4. Prelucrarea textilă

Aceasta are drept scop trecerea fibrelor filate în forma corespunzătoare de vînzare și expediere. Trebuie menționat că există o diferență principală între firele de viscoză produse după procedeul filării cu bobine și a filării centrifugale, în sensul că firul de pe bobine are fibrele paralele netorsionate în timp ce firele de mătase centrifugală, datorită rotației oalei de filat, prezintă deja o torsiune inițială. Deoarece firul de viscoză nu poate fi prelucrat în continuare din cauza sensibilității lui, trebuie să fie întîi răsucit. Aceasta se realizează în general pe mașina de răsucit cu etaje, în fabrica de fire viscoză sînt rar întrebuintate mașini cu ineluse. În general se dau două torsiuni diferite, după cum firul urmează să fie întrebuintat ca material în bătătură sau în urzeală.

Firul centrifugal nu necesită în general răsucire ulterioară deoarece numai în cazuri excepționale se cere o torsiune mai mare decît aceea pe care o are firul din centrifugă.

Firul filat pe bobine se prelucurează pe mașini de răsucit depunîndu-se pe cilindri acoperiți cu o plasă cilindrică tricotată. Cu această plasă cilindrică se scoate formatul de pe o parte a cilindrului, și se obține formatul cu fir răsucit amintit anterior. Acest format seamănă mult cu colacii de

filare. Acest ghem răsucit nu se prelucurează ușor. Trebuie subliniat că firul de viscoză se contractă în operațiile de finisare și în special la uscarea. Atunci când firul se găsește în aceste operații pe bobinele de filare (metalice) care nu cedează la contracție, uscarea are loc sub tensiune foarte mare și neregulată, care este cu atât mai mare cu cât firele sînt mai apropiate de peretele bobinei. Dacă se prelucurează o asemenea bobină uscată sub tensiune în țesătură sau produs tricotat, firele se contractă în procesele de finisare umede din vopsitorie într-o măsură mai mare sau mai mică, în funcție de mărimea tensiunii în bobină. Consecințele apar ca defecte în produsele textile, făcîndu-le uneori neîntrebuințabile, deoarece firele sub tensiune apar ca fire cu luciu.

Din aceste motive trebuie lăsată ghemurilor de fire posibilitatea de a se contracta, lucru ce este posibil dacă fibrele se supun unui tratament de finisare, după care poate avea loc contractarea necesară și uscarea în continuare.

Ca soluție de finisare se întrebuintează în general o baie de avivare. Operația de tratare se realizează sub formă de pachete în autoclave. Trebuie menționat că unele uzine de fire dezacidulează firele pe bobine prin procedeul de spălare sub vid sau presiune și răsucesc firul în stare nedesulfurată. Așa cum s-a menționat anterior finisarea se face în acest caz pe formate ghem, asupra firului răsucit, obținînd un fir controlat.

Adesea materialul este bobinat cu ajutorul mașinii de bobinat în cruce, pe bobine conice, în cazuri speciale se fabrică bobine cilindrice, bobine cu șaibe, bobine biconice sau așa-zise bobine pentru vopsit. Dacă materialul este cerut în formă de sculuri, se deapănă pe depănătoare. Această metodă de lucru aproape că nu mai are importanță, deoarece vopsitoriile pot vopsi orice fel de formate de fir răsucit sau colaci centrifugali în aparate potrivite. Trebuie menționat că este posibil a se livra vopsitoriilor fire uscate o singură dată, necontractate deoarece diferențele de tensiune se egalează la vopsire.

La producerea celofibre, singurul utilaj de prelucrare textilă este un lup desfăcător, care destramă fibra ce vine din uscătorul tunel și o desface înainte de a fi presat în baloturi, pentru expediere.

VII.5. Procedeul continuu de filare a firelor

Prin procedee continue de filare se înțeleg metode de lucru la care tot procesul de finisare, uscarea, răsucire se realizează în mod continuu și separat pentru fiecare fir. Este clar că prin aceasta se obține o economie însemnată de spațiu, mașini și salarii. La aceasta se adaugă menajarea deosebită a firului de mătase sensibil, ceea ce avantajează calitatea firului

obținut. Mașinile de filat continue sînt de 3 tipuri principale care se deosebesc după modul de conducere a firului.

La primul tip de mașină firul ieșit din baia de filat este trecut în formă de spirală peste mai mulți cilindri care sînt stropiți cu soluția de spălare. Mașina de filat posedă ca atare atîția cilindrii cîte băi sînt necesare pentru tratamentul de finisare. Cilindrul ultim se învîrte într-o cameră încălzită pentru a realiza uscarea firului. Venind de la uscare, firul este răsucit pe un fus cu clopot sau un fus de răsucit cu inelușe.

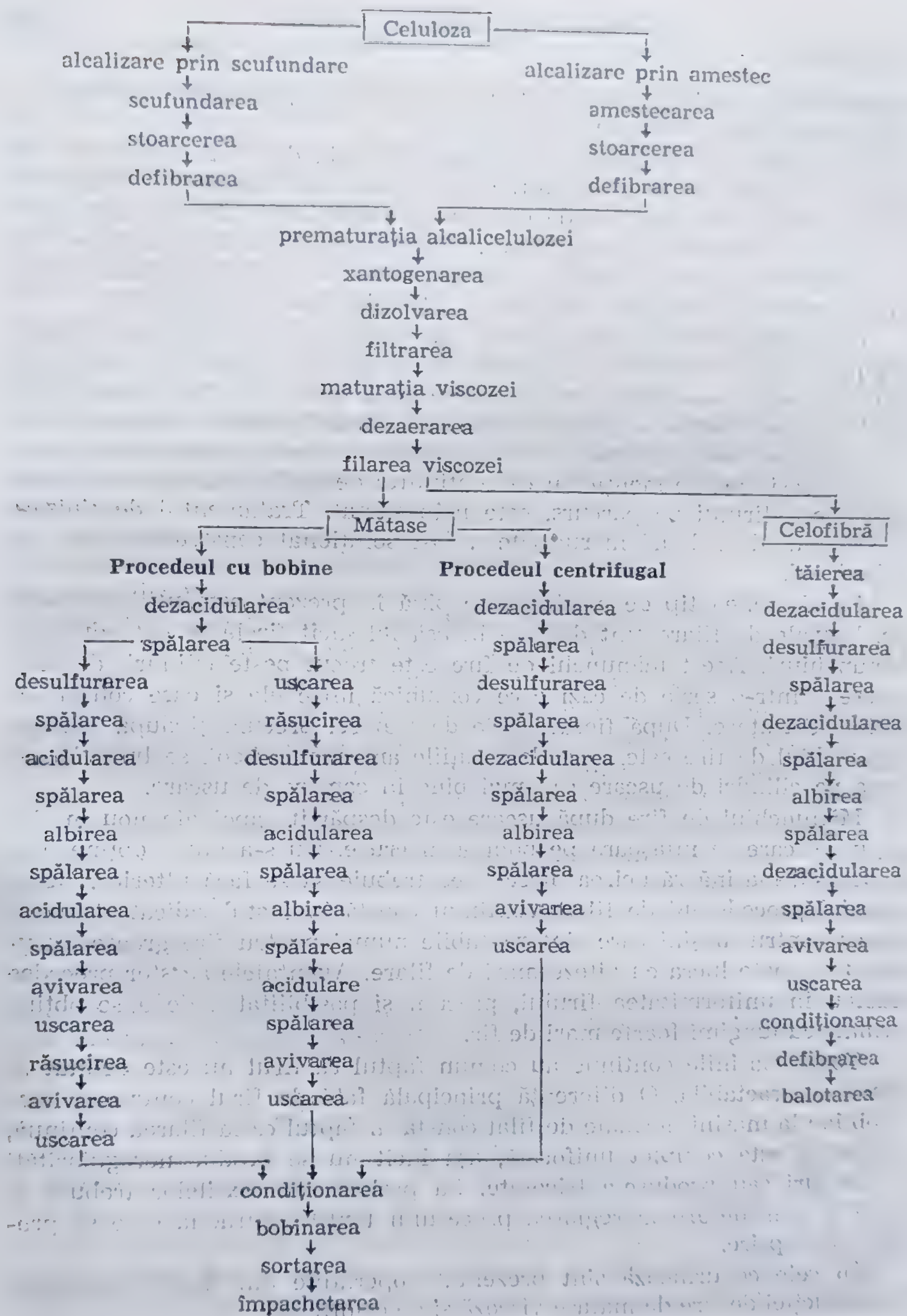
La al doilea tip de mașină firul parcurge un drum în formă de spirală peste două rulouri încrucișate între ele de la un capăt al ruloului la altul cînd este dezacidulat prin stropire pe 2 treimi din lungimea ruloului. Pe ultima treime a ruloului care este încălzit are loc uscarea. Firul trece apoi la fusul de răsucit. Firul rezultat în acest procedeu este nede-sulfurat deși trebuie menționat că conținutul de sulf ca urmare a stropirii intensive a firului pe parcurs, este neînsemnat. Tratamentul de finisare pe sistemul de rulouri încrucișate a fost soluționat constructiv abia în ultimii ani.

La al treilea tip de mașină care pînă în prezent este utilizat foarte rar, locurile de filare sînt dispuse în așa fel încît firele se pot aduna în mănunchiuri. Acest mănunchi de fire este trecut peste cilindrii de conducere printr-o serie de căzi care comunică între ele și care conțin soluțiile de tratare. După fiecare baie de tratare, precum și după ultima, mănunchiul de fire este stors de soluțiile antrenate. Apoi, se trece la uscarea pe cilindri de uscare sau mai bine în camere de uscare.

Mănunchiul de fire după uscare este despărțit apoi din nou în fire singulare care se înfășoară pe bobina în cruce. Nu s-a putut obține încă pe această mașină răsucirea directă, ea trebuie să se facă ulterior. Dezavantajul procedeului de filare continuu constă în costul ridicat al investițiilor pentru mașini care sînt rentabile numai pentru fire groase întrucît nu se poate lucra cu viteze mari de filare. Avantajele acestor procedee constau în uniformitatea firului, precum și posibilitatea de a se obține formate cu lungimi foarte mari de fir.

Toate mașinile continue au comun faptul că firul nu este debitat în formă contractabilă. O diferență principală față de firul contractat care se obține la mașini normale de filat constă în faptul că la filarea continuă, contracția este complet uniformă, așa încît nu se produc neregularități în țesături sau produsele tricotate. La prelucrarea textilelor trebuie să se ia în considerare la reglarea procesului textil contracția care se produce la vopsire.

În cele ce urmează sînt prezentate operațiile din fluxul tehnologic al producției de fire de mătase viscoză și de celofibră :



VII.6. Materiile prime pentru fabricarea celulozei

Celuloza este materia primă pentru fabricarea firelor, a celofibrei, celofanului și bureților după procedeul viscozei. Ea formează partea esențială a pereților celulari, vegetali, lemnoși și este partea componentă cea mai importantă a celor mai multe fibre vegetale. În procedeul viscoză se introduce celuloza chimică de calitate corespunzătoare pentru „fire” sau „fibre chimice”. Prin aceasta se înțelege celuloza din lemn, bumbac și alte plante celulozice curățate și innobilate, uscate sau umede, în formă de foi, rulouri, paste sau în formă de suspensii, care se livrează de fabricile de celuloză. Dezvoltarea deosebită a industriei de fibre celulozice a determinat creșterea continuă a necesarului de celuloză pe aceeași curbă ascendentă.

Cei trei mari producători de celuloză chimică în Europa sînt Suedia, R.F.G. și Finlanda a căror producție cuprinde circa 70% din producția totală europeană.

Ca sursă de materii prime pentru fabricarea celulozelor chimice servesc în principal adică în proporție de circa 84% buștenii și anume în special lemn de rășinoase, din care în trecut se utilizau aproape exclusiv numai lemnul de molid. Necesitățile crescînde, dezvoltarea prețului, ca și tendințele de autonomie, au contribuit în ultimele decenii la găsirea altor surse de materii prime. În 1937—1938 s-au putut folosi în măsură crescîndă celuloze de fag și de alte foioase.

Printre țările care produc în prezent celuloză chimică de fag pentru fire de viscoză, se menționează Franța.

Dintre conifere pe lângă molid prezintă importanță în special tipurile de pin — în special cele cu creștere rapidă din statele sudice ale U.S.A. și bradul Hemlock. Dintre foioase sînt utilizate pe lângă fag și mesteacănul, eucaliptul ca și diverse tipuri de Tupelo (Gumwood) apoi arțarul, castanul și copacul zeilor [8], ca și copacul „Sweet gum”. Printre acestea este deosebit de interesant și eucaliptul, deoarece este bun de tăiat după 7 ani și oferă un lemn încă fără miez [9, 10].

În zona potrivită se caută ca prin măsuri genetice să se amelioreze rata de creștere, greutatea și conținutul de celuloză la cîteva specii de foioase [11]. În această privință sînt deosebit de interesante tipurile de plop (Aspe, plop de Canada, plopul negru ca și bastarzi artificiali) a căror cultură este promovată pe linie internațională. Aceste specii cresc pe soluri slabe și pe un spațiu îngust, pe lângă lemnul lor cu trunchi înalt se pot utiliza și vlăstare de 3—5 ani [12].

În afară de diferite specii lemnoase au căpătat importanță plantele anuale [13] din care se utilizează actualmente stuful [*Phragmites communis*] ca și trestia [*Arundo donax*]. Primul este interesant în special pentru Delta Dunării. După Ivanov [14, 16] se pot valorifica tehnic de acolo circa 1 000 000 t, ceea ce ar însemna o producție de 200 000 t celuloză chimică

pe an. Trestia a fost cultivată în principal în Italia datorită firmei SNIA VISCOSA și a fost utilizată ca materie primă pentru celuloze chimice.

Gramineele cultivate pentru îmbrăcăminte și hrană respectiv deșeurile agricole ale acestora sînt utilizate pentru fabricarea celulozei. Astfel se fabrică de pildă în Olanda, Germania, Spania și Japonia celuloză din paie de cereale, din care aproximativ 1% este utilizată tehnic. Țările care cultivă trestia de zahăr produc celuloză din bagasă [17]. Ambele deșeuri posedă o cantitate suficientă de celuloză pentru o utilizare rentabilă [18].

O altă sursă de materii prime este bumbacul. Din aceste puncte de vedere rezerva de materii prime potențială în viitor a Indiei este apreciată de Monroy la 450 000 t pe an celuloză.

Cu toate că în prezent numeroase fabrici produc celuloză din plante anuale, bianuale sau deșeuri, producția de celuloze chimice și celuloze papetare din aceste materii prime reprezintă abia 1/10 din producția de celuloză din lemn, și sînt destinate în principal fabricării de celuloză papetare. Pentru o utilizare rentabilă este hotărîtoare problema colectării, depozitării și transportului.

Celuloza obținută din graminee ca și din foioase se utilizează aproape exclusiv pentru fabricarea celofibre, în timp ce producția de fire viscoză se bazează pînă în prezent pe celuloza clasică din conifere. Pentru fire de supercord de viscoză pentru anvelope cu o rezistență ridicată și alte cîteva calități speciale, precum și în sectorul foliilor, se utilizează și celuloza din linters de bumbac [19].

Totuși, în prezent se urmărește înlăturarea celulozei din linters și în domeniul cordului, folosind celuloze sulfat cu prehidroliză, care se pot prelucra mai ușor.

Tendințele industriei de celuloză se îndreaptă azi, spre ameliorarea capacității de prelucrare a celulozei ca și adaptarea ei la fabricarea fiecărui tip de fibre [20].

O altă tendință a industriei de celuloză este scăderea prețului de cost, ceea ce se caută să se obțină prin îmbunătățirea procedeului de fabricație ca și prin studiul posibilității de utilizare a materiilor prime mai deplin [21—23]. Este demn de reținut în legătură cu aceasta, că prețul celulozei reprezintă 1/3 pînă la 1/4 din costurile de producție ale celofibre.

La utilizarea de noi materii prime celulozice se pot întîmpina greutăți considerabile [24] ca de exemplu, cele intervenite la folosirea celulozelor din fag ca și la o serie de celuloze care nu provin din lemn și care se pot datora unui conținut ridicat de silice [25, 27].

Procedee speciale de dezincrustare și innobilare contribuie la înlăturarea unor astfel de greutăți [28, 29].

O posibilitate de fabricare a celulozei cu conținut ridicat de α -celuloză atît pe baza procedeului sulfit cît și pe baza procedeului sulfat cu prehidroliza constă în tratarea alcalină la rece, care a găsit în ultimul timp un interes deosebit. Această operație poate fi realizată și în fabricile de viscoză (alcalizare în 2 trepte) dar este efectuată în general în industria

de celuloză. Alte variante interesante rezultă din combinațiile adecvate ale bazelor de dezincrustare, astfel pentru obținerea celulozei din fag, fierberea cu calciu-amoniu oferă oțeva avantaje [30], în special de natură economică. Este interesantă utilizarea procedeului în două trepte cu bisulfid de sodiu pentru fabricarea celulozelor de fag pentru fire de viscoză [31]. În timp ce un procedeu cu o treaptă are randamente sub 34%, randamentul în procedeu amintit este de 36—37%, obținându-se conținuturi de α -celuloză pînă la 95%.

Numai gradul de alb al celulozei, care este situat ca ordine de mărime la 85%, este încă nemulțumitor. Avantajele procedeului cu o treaptă cu Na pe primul loc urmate de Mg sau NH_4 ca baze și cu recuperarea chimicalelor situează acest procedeu între procedeele economice de fabricare a celulozelor reactive cu un conținut ridicat de α -celuloză. Cele mai interesante sînt totuși procedeele sulfid cu mai multe trepte, care permit o fabricare rentabilă a celulozelor cu pînă la 96% α -celuloză cu o bună capacitate de filtrare, care în multe proprietăți dau poziția medie între celulozele sulfid condiționate și celulozele sulfat cu prehidroliză [32, 33, 34].

Adaptarea proceselor de fabricație a celulozei cît și a procedeele de obținere a viscozei la diverse materii prime cere o cunoaștere suficientă a morfologiei și chimiei pereților celulelor vegetale, cunoștințe obținute la chimia lemnului și tehnologia celulozei.

VIII. Proprietățile celulozelor și influența lor asupra procedeului viscoză

VIII.1. Forme de livrare și combinație

Din fabrica de celuloză sau de la albirea lintersului, celuloza chimică ajunge la expediție de cele mai multe ori în baloturi de 200—250 kg greutate, formate din 500—1 000 foi sau din 2 pachete de foi înjumătățite, așezate una lîngă alta.

Lintersul ca și celuloza se livrează uneori în formă de fulgi sau chiar în granule consistente, sau presate în plăci tari canelate și trecute astfel în continuare la prelucrare chimică. Sortimentele speciale constituie foile cu caneluri cu 1 sau mai multe adîncituri, care la formatul normal merg paralel cu partea îngustă, iar la formatul pe jumătate paralel cu partea lungă a foii. Celuloza chimică este comercializată după felul materiei prime și după calitate, deci după gradul de înnobilare. Substanțele însoțitoare ale celulozei, insolubile în alcalii [35, 36] sînt formate în general, pe lîngă apă, din celuloză solubilă în alcalii, care a luat naștere prin degradarea hidrolitică și oxidativă din celuloza nesolubilă în cursul ope-

rațiilor de dezincrustare și albire, precum și din polioze care se pot desprinde mai mult sau mai puțin ușor din fibre sub acțiunea alcaliilor.

Alte substanțe însoțitoare ale celulozei sînt componente din lemn, care la dezincrustare și albire n-au fost complet îndepărtate, precum și urme de lignină și impurități minerale care s-au adăugat în cursul operațiilor de dezincrustare, albire și în procesul de spălare din soluțiile de fabricație sau din apa industrială.

Ca o caracteristică pentru conținutul de celuloză insolubilă în alcalii s-a considerat pînă în prezent și se privește și acum drept corespunzătoare, așa-numitul conținut de α -celuloză [37, 38]. Evoluția conținutului de α -celuloză în celulozele sulfit pentru fire de mătase viscoză, alături de conținutul în cenușă și gradul de alb, pe o perioadă de 50 ani, este prezentată în tabelul VIII.1.

TABELUL VIII.1
Evoluția calității celulozei sulfit pentru fire de viscoză

	1914	1920	1930	1950	1960	1965
α -celuloză, %	84	85–86	87–89	89–91	89–91	90–92
R_{10} , %	—	—	86–88	88–90	88–90	88–91
R_{18} , %	—	—	88–90	90–92	90–92	91–92
Cenușă, %	0,4	0,2	0,15	0,88	0,05	0,05
Lignină, %	—	0,25	0,10	0,02	0,01	0,01
Factorul de filtrare	—	10	5	2	1	1
Gradul de alb, %	≈ 80	≈ 82	87	90–92	92–95	92–95
Rășini, ceară, grăsime, %	$\approx 1,0$	0,60	0,60	0,40	0,20	0,20

Tabelul VIII.2 cuprinde evoluția calității celulozelor pentru cord între 1945 și 1965.

TABELUL VIII.2
Dezvoltarea calitativă a celulozei pentru rețele cord

	1945	1950	1955	1960	1965
Celuloză sulfit					
R_{10} , %	92,5–94,5	92,5–94,5	94,5–95,4	94,5–94,5	94,5–94,5
R_{18} , %	95,5–97,0	95,5–97,0	96,0–97,0	96,0–97,0	96,0–97,0
Hemiceluloză (rest)	2,5–3,0	2,5–3,0	1,2–1,9	1,2–1,9	1,2–1,9
G.P.	750–950	750–950	1 150–1 250	1 150–1 250	1 150–1 250
Celuloză sulfat cu pre-hidroliză					
R_{10} , %	91,5–92,5	92,0–93,0	95,5–96,0	97,0–97,5	97,5–98,5
R_{18} , %	95,5–96,0	95,5–96,5	97,0–97,2	98,3–98,7	98,7–99,3
Hemiceluloză(rest), %	3,5–4,0	2,5–3,5	1,2–1,5	0,7–1,2	0,8–1,2
G.P.	450–500	550–650	750–770	750–770	750–850

TABELUL VIII.3

Compoziția celulozelor comerciale pentru industria viscozei (mătase, cord, celofibră)

Procedeul de dezincrustare și felul lemnului	Hidrați de carbon				Substanțe însoțitoare, %		Gradul de polimerizare
	R ₁₈ %	R ₁₀ %	Rest hemi — %	Pentozan %	Rășini, ceruri grăsimi %	Subst. minerale %	
<i>Celuloză sulfită</i>							
Molid, normal	91—92,5	87,5—89,0	3,3—3,8	3,0—4,5	0,1—0,3	0,03—0,06	650—800
Molid, Super I	93—94,5	89,5—90,5	3,0—3,5	2,5—3,0	0,1—0,3	0,03—0,05	650—860
Molid, Super II	95—96,0	92,0—93,0	3,0—3,5	1,5—2,5	0,1—0,3	0,03—0,05	650—800
Molid, calitate cord	96,5—99,5	93,0—95,8	0,7—3,5	1,0—2,0	0,02—0,20	0,03—0,05	800—1 200
Molid din Sud	94—97,0	89,5—98,5	1,5—5,0	1,5—2,5	0,05—0,15	0,02—0,05	500—1 250
Fag	93—94,5	87,0—91,0	2,2—5,0	3,0—6,0	0,25—0,35	0,05—0,10	700—1 200
Mesteacăn	92—93,5	88,0—89,5	4,0—5,0	2,5—5,0	0,15—0,25	0,05—0,08	700—800
Eucalipt	95—96,0	90,5—91,5	4,0—5,0	1,5—4,0	0,25—0,35	0,05—0,08	700—800
Esență tare	93—95,0	88,0—91,5	4,0—6,0	1,5—3,5	0,10—0,20	0,03—0,06	500—750
<i>Sulfat cu prehidroliză</i>							
Fag pentru cord	96,0—97,5	94,5—95,5	1,5—2,0	1,0—2,0	0,01—0,03	0,02—0,03	600—850
Brad pentru celofibră	94,5—97,5	92,0—96,0	1,5—3,5	2,5—3,0	0,01—0,03	0,01—0,03	500—750
Brad pentru cord	97—99	95,7—97,7	1,3—2,0	1,0—2,2	0,01—0,03	0,01—0,03	700—800
Arborele de cauciuc	95—99	92—98	1,0—3,0	1,0—2,0	0,03—0,05	0,02—0,03	450—1 000
<i>Celuloză de bumbac</i>							
Linters, normal	99,5—99,8	97,8—99,0	0,8—1,7	0,3—0,6	0,03—0,05	0,02—0,03	600—700
Linters, superior	99,5—99,8	98,8—99,5	0,3—0,7	0,6—1,0	0,03—0,05	0,02—0,03	1 800—2 200

Conținutul de pentozan este calculat din % de furfural cu ajutorul factorului empiric 1,58 (factor teoretic = 1,375).

De la începerea producției de celofibră (1935) s-au fabricat în paralel o mare varietate de sorturi de celuloze a căror compoziție este redată în tabelul VIII.3.

În locul conținutului de α -celuloză indicată în tabelele VIII.2 și VIII.3 s-a preconizat o nouă caracteristică definită ca rezistența celulozei față de leșia de mercerizare de 10 și 18% NaOH, care caracterizează cantitativ și calitativ o celuloză chimică (R_{18} , R_{10}). La acestea valorile R_{18} sînt mai ridicate, iar valorile R_{10} ceva mai joase decît valorile corespundente de α -celuloză. Conținutul de hemiceluloze al celulozei chimice corespunzătoare ne calculează în acest caz ca diferența între R_{18} și R_{10} și arată cîtă hemiceluloză a rămas în alcaliceluloză, după alcalinizare [39, 40].

VIII.2. Morfologia fibrelor de celuloză

Caracteristicile celulozei prezentate în tabelul VIII.3 ne dau o serie de relații despre compoziția celofibrei din comerț, deși aceste date sînt insuficiente pentru a stabili dacă o celuloză este aptă pentru obținerea viscozei.

Valorile medii nu pot de exemplu indica nimic despre deosebirile dintre fibrele din aceeași celuloză, așa cum provin din lemn, unde fiecare element de construcție își are funcțiunile sale individuale: traheide și celule de raze medulare la conifere, fibre liberiforme trahee (vase), celule parechim și raze celulare de măduvă la foioase. În afară de aceasta, poziția în trunchiul lemnului condiționează și alte diferențieri, ca de exemplu: celulele fibrelor de același fel în splint sau în lemnul din miezul bușteanului, în lemnul de primăvară sau de toamnă tîrzie, în lemnul tras sau presat, în trunchiul neted sau ondulat, lignificări și rezinificări diferite și care sînt diferit accesibile pentru componentele de reacție. Aceste diversități sînt, ce-i drept, echilibrate în mare măsură prin procesul de fierbere, prin sortarea celofibrei și prin albire, dar totuși ele mai există și condiționează o comportare diferențiată la reacțiile chimice.

Într-o celuloză bine sortată din lemn de conifere, din molid european sau american și diferite sorturi de brazi, se găsesc în special traheide și numai într-o măsură mai mică celule medulare, care conțin adesea incluziuni de rășină.

Fibrele de celuloză de brad se deosebesc puțin de acele de molid, deoarece celulozele din brad nordic și din specii de pin nu se pot fabrica după procedeul cu sulfit de calciu. În ultimul timp acestea se obțin prin fierbere după procedeul cu bisulfit de sodiu. Celulozele de foioase sînt diferențiate structural de cele de conifere, predominînd trahee late caracteristice.

În Europa centrală celuloza sulfit de fag (*Fagus Silvatica* — fagul roșu) cu fibrele de lemn cu pereții groși, îndeosebi la vîrfuri, este cea mai ief-

tină celuloză pentru viscoză, iar în Scandinavia celuloza sulfit de mesteacăn (*Betula albă* — mesteacăn alb) cu fibrele de lemn tânăr în parte cu pereți subțiri.

Celulozele din lemn de plop conțin vase late cu picățele mari așezate unul lângă altul, în rînduri scurte. Celulozele sînt cu pereții potrivit de subțiri și adesea sînt tivite într-o parte des punctată. Numai cercetări microscopice amănunțite pot identifica celuloza din Gunmwood (*Nyssa silvatica*, Black Gum, Wassertupelo), același lucru este valabil și pentru celuloza din eucalipt, din care sînt cunoscute circa 200 de sortimente.

Față de aceasta, celulozele din paie sînt alcătuite foarte variat, cu celule epidermice cu peretele dințat, relativ ușor de recunoscut, stuful italian *Arundo Donax* mai arată și îngroșări spiralice în perete.

Dacă diferențierilor morfologice ale lemnului și fibrelor mai adăugăm încă diferențe în procesul de dezincrustare și albire, se pot aprecia cît de mult pot fi influențate însușirile moleculare ale celulozei atît de construcția supramoleculară, cît și prin morfologia fibrelor.

VIII.3. Capacitatea de reacție a celulozei pentru viscoze

Purtătorii de reacții la formarea viscozei sînt cele trei grupe hidroxil (—OH) ale inelului glucopiranozic. Dacă macromoleculele de celuloză liniare s-ar putea obține sintetic în orice lungime, alcalinizate în suspensie și xantogenate, atunci xantogenatul rezultat s-ar prezenta sub forma sării de sodiu a unui triester al trialcoolului celulozic cu acid tiocarbonic și nu ar apărea greutatea în prelucrare.

Procesul tehnic practic pleacă de la fibra de celuloză naturală cu suprastructura ei complexă și substanțele însoțitoare inevitabile, care niciodată nu ajung la treapta de triester și, în general, nici măcar la treapta monoester complet. După cum arată practica industrială este suficientă doar o esterificare la fiecare a cincea, a șasea grupă hidroxilică a celulozei pentru a se atinge scopul și anume de a trece celuloza într-o soluție fără fibre din care se pot forma fibre de hidrat celuloză. Dar pînă și acest grad redus de esterificare și solubilitate nu se realizează la toate fibrele de celuloză ale unei celuloze, datorită unor particularități morfologice ale acesteia și este suficient ca două sau trei dintr-o mie de fibre, mai exact două sau trei miimi din cantitatea totală de celuloză, să fie insuficient solubilizate pentru ca viscoza să fie nefiltrabilă din punct de vedere tehnic.

Însușirea de bază a unei celuloze pentru industria viscozei trebuie deci să fie de a asigura în condiții economice viscoze de o filtrabilitate tehnică corespunzătoare. Această este influențată de mai mulți factori și anume de viscozitatea insuficientă a fibrelor singulare, de insuficienta

alcalinizare a celulozei în formă de foi, de insuficienta xantogenare a alcalicelulozei, de prezența dar și de absența anumitor substanțe însoțitoare ale celulozei.

Pînă și viscozele cu cea mai bună filtrabilitate pot conține după filtrare, celuloză însoțită de componente care influențează nefavorabil procesul filării. Se pot forma între altele în interiorul duzei, în orificiile ca și pe pereți, sedimente și se pot ivi întreruperi ale firului filat. Acestea sînt situații neplăcute care se ivesc la schimbarea celulozei fără vreo modificare a condițiilor tehnice de fabricare a viscozei și dispar de la sine. Aceste dificultăți pot fi atribuite schimbărilor în cantitatea și compoziția conținutului de cenușă sau conținutului de rășină, ceruri și grăsimi al celulozei sau schimbării unui agent auxiliar. Pe lîngă aceste însușiri de bază ale celulozei chimice pentru viscoze (de a forma viscoze cu filabilitate bună) mai sînt și alte însușiri însemnate care determină calitatea produselor de viscoză. După felul acestor produse, trebuie să se schimbe însușirile celulozei, acesta va fi exemplificat mai jos pentru cazul firelor textile de mătase viscoză și firelor tehnice. Mătasea textilă și celofibră pe lîngă condiția economică a unui randament cît mai mare, care în esență se obține printr-o solubilitate cît se poate de mică în leșia de alcalizare a celulozelor, este și dorința de a obține produse finite foarte albe, care să necesite o albire cît mai redusă. Pentru obținerea unor produse de calitate superioară este necesară menținerea unei uniformități cît mai mari a viscozității viscozei care se obține printr-o constantă cît mai mare a gradului de polimerizare a celulozei, a vitezei de degradare la prematurație, precum și a conținutului de celuloză rezistentă la alcalii.

La celulozele desinate pentru fire tehnice, exigența principală constă în conținutul cît se poate de redus în componenți de celuloză degradată și de lanțuri scurte, care pot ajunge în produsul final.

Pe lîngă însușirile celulozei care pot influența favorabil filtrabilitatea viscozei calitatea și cantitatea produselor de celuloză regenerată, celuloza poate avea și proprietăți care ar putea cauza dificultăți în fabricarea viscozei și la prelucrarea ei. Utilajul fabricilor au o influență deosebită în raport cu calitatea celulozei. De exemplu, la alcalinizare prin scufundare și presare, umflarea foii se răsfrînge asupra capacității preseii și asupra îndepărtării hemicelulozei. Așa-numita alcalinizare în amestec este puternic influențată de conținutul de fibre scurte al celulozei deoarece acestea pot duce la astupări ale sitei sau la greutatea la regenerarea leșiei. Umflarea mai mult sau mai puțin puternică a fibrelor individuale ale celulozei poate influența la același factor de presare, umiditatea alcalicelulozei și cu aceasta, comportarea la defibrare și la xantogenare. Unele celuloze conțin unii agenți auxiliari care trebuie să servească la îmbunătățirea alcalizării, xantogenării, a procesului de filare, precum și a calității fibrei de viscoză. Se pot adăuga în celuloză substanțe care permit scurtarea timpului de prematurație ca de exemplu diferiți compuși ai unor metale grele.

VIII.4. Însușirile celulozei și filtrarea viscozei

VIII.4.1. Comportarea fibrelor individuale ale celulozei în procesul chimic de obținere a viscozei

Prin „viscozare” se înțeleg toate cele trei reacții separate ale procedului viscozei :

- trecerea celulozei în alcaliceluloză I ;
- reacția alcalicelulozei redusă la o anumită lungime de lanț cu sulfura de carbon în xantogenat de celuloză ;
- formarea soluției de viscoză din xantogenatul de celuloză.

S-a făcut de curînd observația remarcabilă că rumegușul de lemn obținut prin măcinare se poate transforma ușor în xantogenat de celuloză cu hidroxid de sodiu și sulfură de carbon. Aceasta înseamnă că factorii morfologici ai fibrelor de celuloză din plante au o influență considerabilă asupra desfășurării procesului de viscozare. Așa s-a găsit că în primul rînd, încorporarea fibrelor de celuloză în lamela mijlocie și învelișul ei cu peretele primar și peretele secundar extrem cu structurile lor de plasă și de țesătură, împiedică dizolvarea fibrelor xantogenate.

La fierberea celulozelor chimice sînt îndepărtate total lamela mijlocie și peretele primar. La sortare, legăturile între fibrele încă legate se desfac, iar la albire și spălare alcalină restul de lignină este îndepărtată prin dizolvare cît se poate de mult din pereții secundari externi și pereții desfăcuți.

Anumite fibre, de exemplu acele provenind din noduri și ramuri, care n-au fost prinse decît parțial sau deloc în procesul de fierbere, albire și spălare, rămîn încercuite în întregime sau fragmentar de peretele secundar extern care conține cîteodată lignină și se opune prin aceasta procesului de solubilizare. În special, sînt puțin tratate fibrele din lemn prin procedeul sulfat, dacă nu s-a efectuat și o hidroliză primară înainte de fierberea alcalină, pentru a desface peretele fibrei într-o măsură satisfăcătoare. Ce-i drept, procesul de alcalizare și procesul de prematurație al viscozei poate să desfacă mai departe o parte a acestor structuri de perete însă un anumit rest rămîne mereu și condiționează filtrabilitatea viscozei fabricate din această celuloză. Această însușire a celulozei, respectiv a fibrelor ei individuale de a defini aptitudinea de filtrabilitate a viscozei a fost denumită „viscozibilitatea” celulozei. Gradul de viscozibilitate depinde și de condițiile de viscozare. Este însă posibil a se diferenția celulozele după această însușire prin efectuarea unor probe comparative cu respectarea exactă a condițiilor. S-au dezvoltat un șir întreg de metode pentru a prinde numeric capacitatea de reacție a fibrelor singulare de celuloză, în cele trei trepte principale de transformare. Metoda cea mai răspîdită este determinarea calității la filtrare a unei viscoze obținute în condiții standard din celuloza cercetată. Proba de celuloză este

seufundată sub formă de foi sau este trecută după o prealabilă desfacere la alcalizarea completă a fibrei individuale în leșia de alcalizare. Metoda de lucru și aparatura pentru producerea acestor viscoze standard sînt descrise în diferite lucrări [41, 45].

Valoarea deosebită a unei aprecieri a calității celulozei bazată pe astfel de încercări este de nelăgăduit. Ea permite elaborarea unei scări calitative destul de sigure pentru stabilirea calității celulozei pentru viscoză și permite prin schimbarea condițiilor standard să se determine influența celor trei trepte principale de viscozare. Efectuarea încercărilor necesită relativ mult timp și mîină de lucru, utilaje și materiale în cantități destul de mari.

În plus, lățimea de dispersie a valorilor aflate pentru calitatea de filtrare a viscozei este destul de mare și întrece cîteodată domeniul de dispersie a factorilor de filtrare găsiți în fabricația la aceeași celuloză. Nu este posibil fără consum însemnat de utilaje și mîină de lucru a se realiza numărul de încercări necesare pentru stabilirea unei valori medii concludente din punct de vedere statistic.

Se înțelege că s-au căutat și dezvoltat, datorită acestei situații de multă vreme metode de laborator, procedee de lucru analitice pentru cifrele caracteristice ale capacității de reacție a fibrelor individuale de celuloză.

Menționăm în acest sens, următoarele metode: măsurarea comportării la alcalizare, la xantogenare și la formarea viscozei; determinarea valorii reziduuului de filtrare a reactivității [37, 46].

Este deosebit de important că prin aceste metode se poate determina capacitatea de reacție la cele trei trepte principale ale viscozării (alcalizare, xantogenare-solubilizare) într-un șir întreg de încercări paralele. Ideea de bază a acestei metode urmărește conducerea condițiilor de reacție pînă la obținerea unei cantități de reziduu de celuloză sesizabilă gravimetric. Apoi se aplică teoria, adesea confirmată, ca de exemplu la două celuloze diferite, cantitatea de reziduu de celuloză determinată prin metodele de laborator (10—50% din celuloza întrebuințată) prezintă proporție egală ca în viscozele fabricate tehnic (0,03—0,15%) cu respectarea unor condiții de lucru egale. Este esențial că pentru treapta de xantogenare să fie aduse alcaliceluloze cu lanțuri de aceeași lungime sau pentru simplicare să se folosească o cantitate suficientă de CS_2 , pentru completa xantogenare, lucru care s-a dovedit cu totul posibil.

La întrebuințarea unei asemenea metode, pentru determinarea gradului de viscozare a unei serii de diferite celuloze chimice, s-au obținut valorile din tabelul VIII.4.

TABELUL VIII.4

Reziduuul de viscozare la celuloze chimice cu grad de polimerizare mediu de 750 (adaos de CS_2 de 30%).

Felul celulozei	Sulfat molid	Sulfat sag	Sulfat mestecan	Sulfat cu prehidroliză
Reziduuul de viscozare	10—25%	28—38%	25—32%	35—55%

VIII.4.2. Starea foi de celuloză

Este un fenomen obișnuit în practică că celulozele care se pot prelucra fără nici o greutate într-o anumită fabrică, să poată cauza într-o altă fabrică cele mai mari dificultăți la filtrare. De asemenea se poate întâmpla ca o celuloză verificată ani de zile într-o fabrică să ducă neașteptat la deranjamente mari în stația de filtrare, și acestea apar în special în fabricile cu prese de scufundare.

Cauza a fost adesea recunoscută în starea foi de celuloză. Cele mai dese fenomene care conduc la filtrări necorespunzătoare sînt plutirea foilor de celuloză sau chiar a unor pachete întregi în prese și apariția de pete galbene sticloase în foile de alcaliceluloză stoarsă. Alcalizarea incompletă se datorește faptului că părți din foile de celuloză rămîn neumectate de leșie în presă, și se include aer. Aceste părți de foi în care nu a pătruns leșia de la început, sînt udare abia de părțile învecinate ale altor foi; în timpul staționării în leșia din presă și nu sînt alcalinizate uniform. În acest timp însă această leșie de scufundare a devenit foarte săracă în NaOH, așa că locul defectului nu primește o udare de leșie capabilă de alcalizare, ci suportă o umflare mai mare, determinată de concentrația scăzută de NaOH, ceea ce face ca partea respectivă a foi să devină mai transparentă, „sticloasă”. Colorarea în galben a locurilor defecte ia naștere prin îmbogățirea cu hemiceluloză a leșiei de scufundare secundară în interiorul foi de celuloză. Pentru apariția tendinței de plutire și pătarea în galben pot fi făcute responsabile diferite însușiri ale foi de celuloză. Dintre acestea fac parte imbibarea foi de celuloză, tensiunile care s-au produs la uscare. La udarea cu leșie de scufundare, foile se pot împrăști și se formează aglomerări, așa încît leșia care se urcă nu mai udă aceste locuri. Ca rezultat, apare plutirea și colorarea în galben. Metodele care caracterizează această comportare a celulozei și lasă să se prevadă proprietățile ei, sînt determinarea gradului de respingere a scufundării, a uniformității grosimii foilor și de durată de absorbție a picăturilor de leșie. O neuniformitate mare, înmouarea foi care este cauzată la fabricarea celulozei de amestecul insuficient la alimentarea pe mașina de celuloză, mărește tensiunile apărute la uscarea prin calandrare și produce deformări neuniforme. Un timp prea îndelungat de absorbție a picăturilor de leșie indică o uscare excesivă a suprafeței foi care împiedică leșia de alcalizare să pătrundă de pe suprafață spre interiorul foi, lasă însă deschisă pătrunderea prin muchii care conduce la sărăcirea leșiei de scufundare în alcalii.

În unele cazuri este avantajos a nu lăsa leșia de alcalizare să se urce prea încet, căci s-ar putea ca leșia să se urce mai repede în interiorul foi prin sărăcirea de NaOH decît este udată suprafața la aceeași înălțime. O metodă pentru determinarea optimă a vitezei de ascensiune a leșiei în prese de scufundare este metoda cu dungi roper. Pentru determinarea ten-

dinței de plutire servesc metode aerometrice cu foițe singulare și paonete de foițe, precum și determinarea punctului de plutire [46].

Timpul de absorbție al picăturilor de leșie de către foaia de celuloză nu trebuie să fie prea lung, dar nici prea scurt. Ultima situație este o dovadă a unei suprafețe foarte poroase, moale. Foi de celuloză de acest fel înclină la presarea baloților, la împîslire cu foi învecinate, așa că puse în presa de scufundare fără să fie întoarsă îngreunează pătrunderea leșiei ridicate printre foi și lasă să apară locuri din foi neudate la început care duc la tendință de plutire și la pătarea în galben.

Pentru nivelarea suprafeței poroase a foi poate servi fixarea foilor de jgheaburi, prin care leșia de scufundare mai puțin împiedicată poate să se urce în sus între foile cu tendință la împrăștiere. În ultimul timp s-a dezvoltat un dispozitiv pentru măsurarea adîncimii jgheaburilor.

Pe lîngă această metodă specială pentru a cunoaște comportarea foi se efectuează măsurătorile cunoscute demult pentru grosimea foi, greutatea pe metru pătrat, greutatea volumetrică, absorbția cantitativă de leșie, umflarea foi (umflarea foi în grosime). Foi prea groase duc la plutire și la pătarea în galben, foi prea subțiri prezintă adesea o stabilitate prea mică în presa de scufundare. Greutatea volumetrică mare favorizează transportul și soliditatea balotului, concomitent cu o absorbție mai ridicată a leșiei și o umflare mai pronunțată a foilor groase. Umflarea mai mare a foilor groase necesită camere de scufundare suficient de late, respectiv un număr redus de foi în presă pentru umflarea nestingherită și necesită adesea durată mai lungă de scufundare și o presare mai puternică pentru evitarea unui contact cleiös.

VIII.4.3. *Componentii necelulozici ai celulozei*

VIII.4.3.1. *Apa*

În condiții normale pentru umiditatea aerului și temperatură (65% la 22 °C) conținutul de umezeală al celulozei este de circa 7% și cel al lintersului de circa 4—5%. Cu acest conținut de umezeală, celuloza ca atare este expediată și comercializată cu un conținut de numai 88%.

Umiditatea unei celuloze este determinată prin uscarea unei mostre reprezentative la 105—110 °C pînă la greutatea constantă. O celuloză uscată în acest fel este considerată ca absolut uscată „atro” lucru ce nu este chiar exact căci o asemenea atro-celuloză mai leagă încă circa 0,5% (atro-hidrat de celuloză, circa 1% apă) așa încît este mai exact a se vorbi de „atro” celuloză uscată la etuvă.

Pentru calitatea de prelucrare a unei celuloze este hotărîtor pe de o parte conținutul mediu de umiditate, pe de altă parte uniformitatea de la balot la balot, precum și de la lot la lot. Chiar la o mică schimbare a con-

ținutului uscat, se schimbă și viteza de ridicare a leșiei și devine deosebit de îngrijorătoare apariția de locuri umede, efectul alcalizării fiind periclitat. Nici în procesul alcalizării în amestec la care fibrele singulare vin în contact direct cu leșia nu se poate asigura îndepărtarea suficientă din fibră a leșiei de concentrație intermediară între 10 și 18% NaOH.

VIII.4.3.2. Lignina

În timp ce înainte cu 30—40 de ani au putut fi găsite uneori valori de conținut de lignină de 0,2—0,3% în celuloza pentru viscoză cu ajutorul diferitelor procedee tehnologice, azi sînt de dorit în celuloza chimică, cel mult urme ale acestui component al lemnului. Ele pot fi determinate numai spectrofotometric, cu mari dificultăți datorită variațiilor compoziției a ligninei și a lipsei de benzi de absorbție caracteristice. Lignina cu masa moleculară joasă nu prea ar deranja desfășurarea viscozării, cel mult ar putea să scadă gradul de alb al produselor finite nealbite; prezența și cantitatea ei este mai degrabă un criteriu pentru zone de fibre insuficient desfăcute, pentru care metodele de determinare a viscozității dau o explicație limpede.

VIII.4.3.3. Substanțe minerale

În timp ce în trecut, conținutul de cenușă prezent în celulozele chimice avea valori peste 0,1%, astăzi celulozele cu un conținut mai mare de circa 0,05% sînt rare în comerț. Pericolele și dezavantajele pe care le aduc un conținut mai mare de calciu și siliciu în celuloza destinată fibrelor, au devenit generale, așa încît producătorii de celuloză opresc producția de celuloze chimice în timpul inundațiilor sau al topirii zăpezii, perioade în care instalațiile de tratare a apei nu reușesc să îndepărteze din apa fabricii toate impuritățile minerale.

Pe lîngă calciu și siliciu, care pot duce prin legare de celuloză și hemiceluloză la astuparea porilor, deranjînd în special xantogenarea, metalele grele ca fierul, cuprul, manganul ș. a. pot determina influențe catalitice de scurtarea lanțurilor de alcaliceluloză, la prematurație, prin reacții oxidative nedorite [47]. Este deci necesar un control al substanțelor minerale de celuloză.

VIII.4.3.4. Rășini, ceruri și grăsimi

O influență surprinzător de mare la fabricarea viscozei, la filare și chiar asupra produsului final, exercită conținutul celulozei în substanțe care pot fi extrase. Oricît ar fi de dorită absența unor astfel de componente de rășină, ceruri și grăsimi în viscoză, deoarece au ca efect turbiditatea

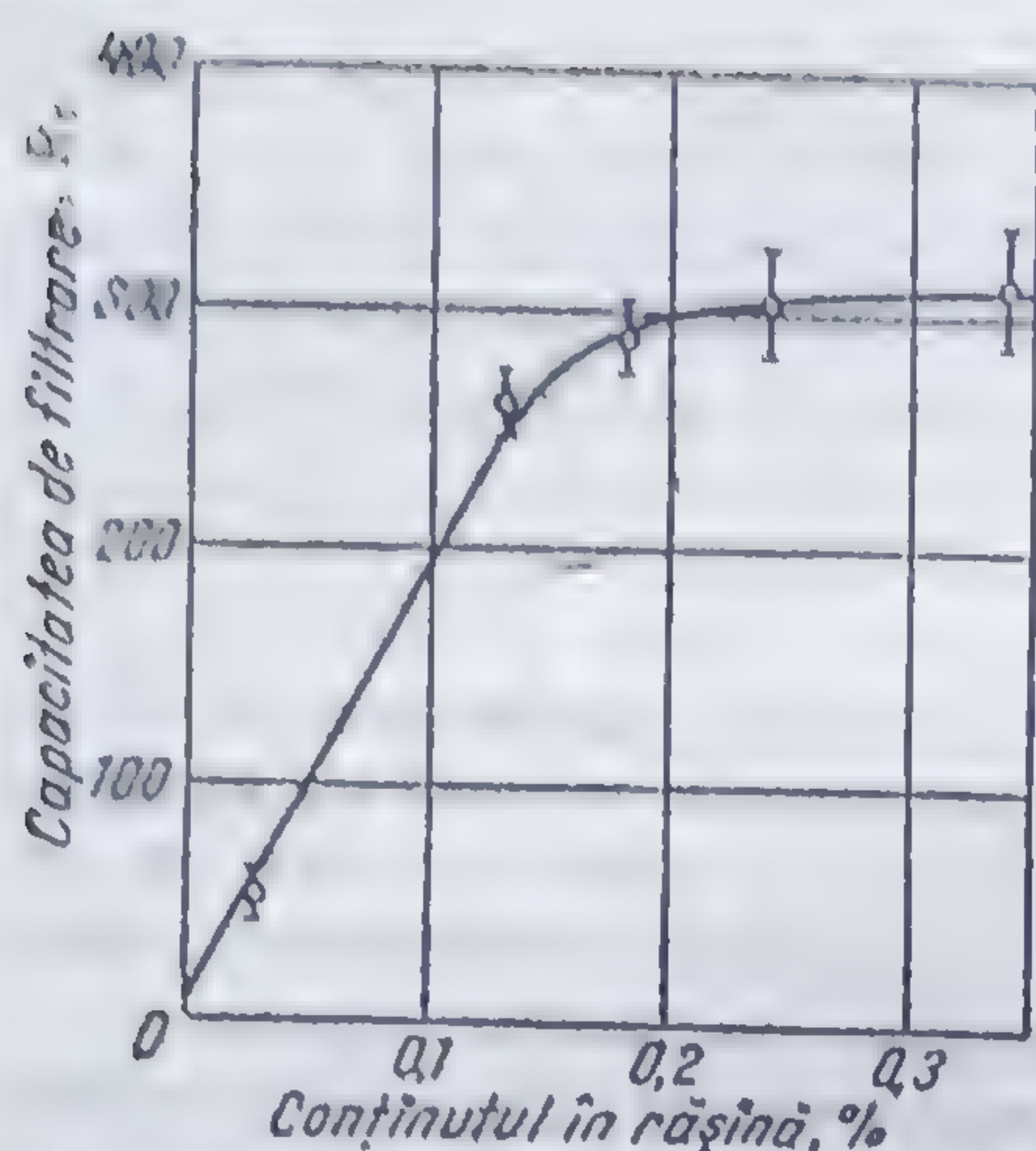


Fig. VIII.1. Influența conținutului de rășină a unei celuloze de molid asupra capacității de filtrare a viscozei (după Treiber).

soluției și dau fibrei și firului o nuanță ușor galbenă, totuși s-a constatat și utilitatea acestor componenți, deoarece în totdeauna prin lipsa deplină a acestor însoțitori ai celulozei, suferă capacitatea de xantogenare și legat de aceasta capacitatea de filtrare a viscozei. Acest lucru este valabil în special pentru celuloza sulfit. Fig. VIII.1 prezintă influența conținutului de rășini asupra capacității de filtrare a viscozei. La celulozele sulfat, din care se înlătură substanțele de extracție prin dezincrustare cu alcalii la cald (până la 0,02—0,05%), există o cantitate de rășină remanentă care este repartizată foarte fin în fibre, în cea mai mare parte, datorită saponificării înaintate. Atunci poate să exercite funcția lor, în ciuda cantităților reduse, respectiv la xantogenare, primesc

sulfura de carbon și cedează mai departe fire emulsionate, fibrelor de celuloză alcalină. Totuși este frecvent dorită o completare a acestei funcții prin substanțe tensioactive.

Pe lângă determinarea tuturor substanțelor de extracție cu ajutorul unui amestec de solvenți hidrofilii și lipofili (de ex. etanolbenzen), extracția specială cu un solvent lipofil poate duce la diferențieri speciale ale substanțelor de extracție. Identificarea fiecărei părți separate de extras este foarte dificilă, chiar metodele spectroscopice și cromatografice se pot aplica cu cheltuieli importante.

VIII.4.3.5. Hidrații de carbon necelulozici

Conținutul de hidrați de carbon necelulozici, parțial solubili în alcalii, format în principal din pentozani (xilan, araban) și cîtiva hexosani (galactan, glucomanan) poate deranja filtrarea. Ei pot împiedica cu caracterul lor coloid, prin astuparea porilor de acces a fibrelor, atât alcalizarea, cît și xantogenarea, producîndu-se legarea mai rapidă a sulfurii de carbon, datorită hidraților de carbon dizolvați. Influența acestor efecte dăunătoare poate fi prezentată cifric cu ajutorul metodelor pentru determinarea rezistenței la alcalizare și sulfurare, dacă leșia de alcalizare este concentrată în astfel de hemiceluloze (hemiceluloza poate varia atît cantitativ cît și calitativ).

Determinarea pentozanului este relativ simplu de efectuat printr-o disociere hidrolitică cu ajutorul acidului clorhidric sau bromhidric. Pentru o determinare mai precisă a tuturor însoțitorilor de celuloză poliozici se recomandă metode cromatografice.

VIII.5. Influența proprietăților celulozei asupra procedului de filare

Cu toate că se atribuie în primul rînd celulozei defecțiunile procedului de filare, totuși nu se poate trece cu vederea că pot exista legături foarte strînse și clare între celuloză și procedeul de filare.

VIII.5.1. Rășini, ceruri, grăsimi

În celuloză sînt conținute părțile de rășini, ceruri și grăsimi fie în celulele din raze medulare remanente, (pînă la 15% din substanța celulei), fie că se fixează strîns la fibrele lemnoase.

În viscoză, datorită plasticității și elasticității lor, pot trece prin filtre și datorită sulfurii de carbon dizolvate ele devin lipicioase chiar înainte de maturarea pentru filare (se pot înlătura de exemplu prin filtru de Kieselgur).

Această stare favorizează o lipire pe pereții conductelor, pe filtrele de filare și în filiere și pe găurile acestora, unde aceste substanțe acționează ca o substanță de chit între particulele mai grosiere. Astfel de aglomerare poate duce la îngustări ale orificiilor filierelor și chiar la astupări parțiale sau totale.

Un conținut prea ridicat de substanțe extractive solubile în substanțe organice, în celuloză și cu aceasta în viscoză împiedică o ascensiune suficient de rapidă a bulelor de aer existente în viscoză la dezaerare ca și o distrugere suficient de rapidă a spumei care se produce la suprafața viscozei la dezaerare. Din această cauză pot ajunge părți de viscoză în procesul de filare, care mai cuprind bule de aer sau resturi de spumă, cu o mare parte de rășină, ceruri și grăsimi, datorită cărora filamentele individuale ale firului filat slăbesc sau se pot rupe.

VIII.5.2. Adaos de agenți auxiliari

În ultimul timp sînt pe piață celuloze, care sînt impregnate cu agenți activi de suprafață. Aceștia servesc la ușurarea alcalizării și xantogenării, respectiv la uniformizare și duc astfel la o ameliorare a filtrării viscozei. Ele acționează avantajos asupra împiedicării înfundării duzelor, deci se comportă parțial la fel ca anumite părți de substanțe de extracție, rășini și grăsimi în celuloză, dar pot avea aceleași dezavantaje ca acele cu privire la dezaerare și descompunerea spumei.

VIII.5.3. Substanțe minerale

Impuritățile minerale din celuloză pot duce, din cauza cantității lor sau a mărimii particulelor la defectări la filare. Particulele de nisip sau cuarț, deosebit de periculoase, apar rareori doar la linters și se stabilesc prin studierea microscopică a cenușei obținute prin arderea celulozei uscată la temperaturi joase. Dar, în ciuda dimensiunilor esențial mai mici ale particulelor, toate impuritățile de silicat, chiar și după legare la hidrații de carbon cu conținut carboxilic printr-o lipire reciprocă cu ajutorul particulelor lipicioase de rășină, ceară și grăsime, pot conduce în viscoză la depuneri dăunătoare în organele de filare. Corespunzător structurii lor chimice, aceste greutateți pot apare mai intens la substanțe din lemn de foioase și mai mult la celulozele din plante anuale și din cele cu creștere rapidă, decât la celuloze din rășinoase.

VIII.6. Influența proprietăților celulozei asupra calității produselor filate

Calitatea firelor de mătase și a celofibrei este apreciată în funcție de domeniul de utilizare prevăzut, din diverse puncte de vedere. Plecând de la calitatea celulozei, conținutul de așa-zisă α -celuloză, și în special conținutul de celuloză cu masă moleculară mare și mică, influențează caracteristicile textile ale produselor de filare. Ca un exemplu se arată în fig. VIII.2. cum poate influența conținutul unei celuloze bogate în β -celuloză, rezistența la rupere a fibrei filate.

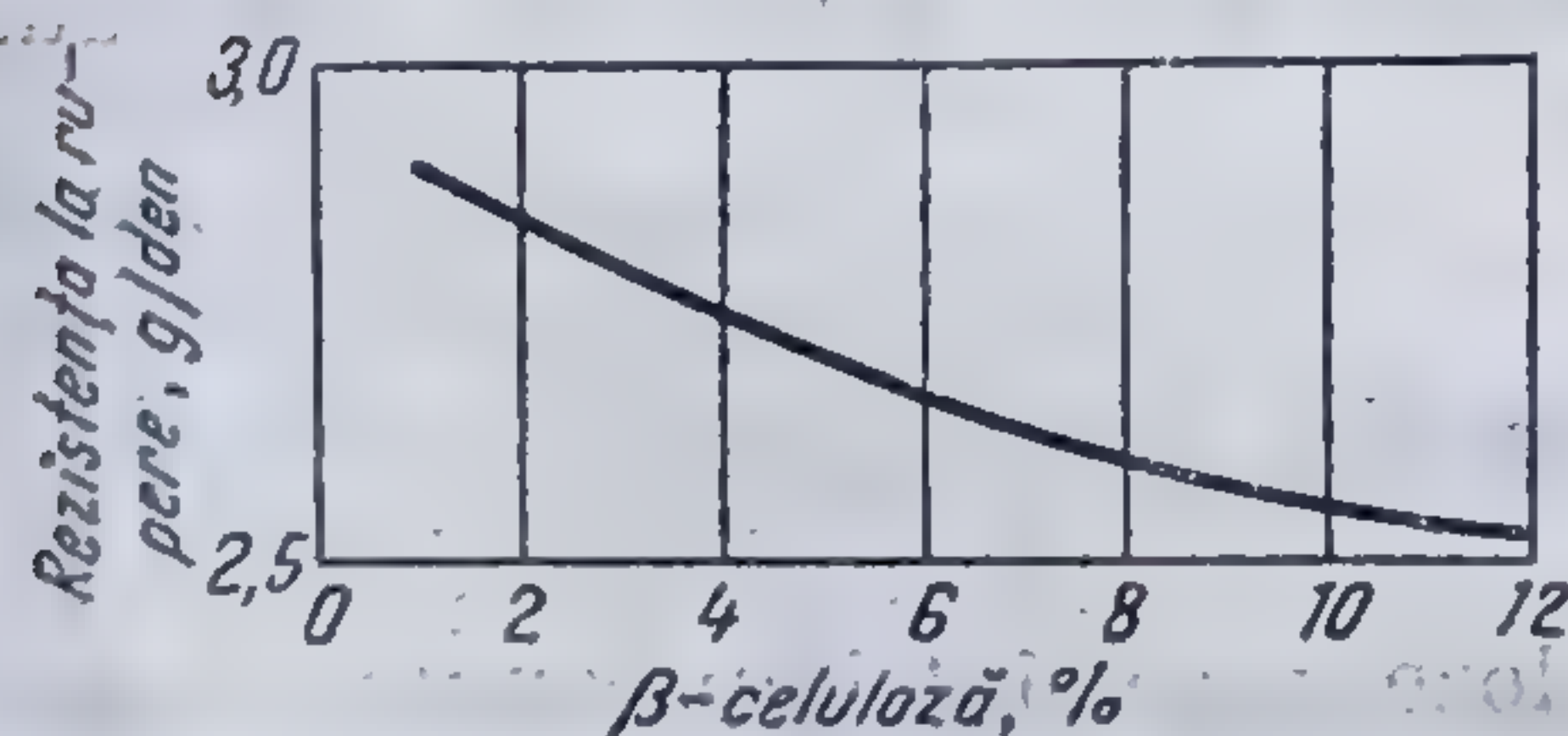


Fig. VIII.2. Influența conținutului în β -celuloză, din celuloză, asupra rezistenței la rupere a fibrei regenerate (după Bachlott).

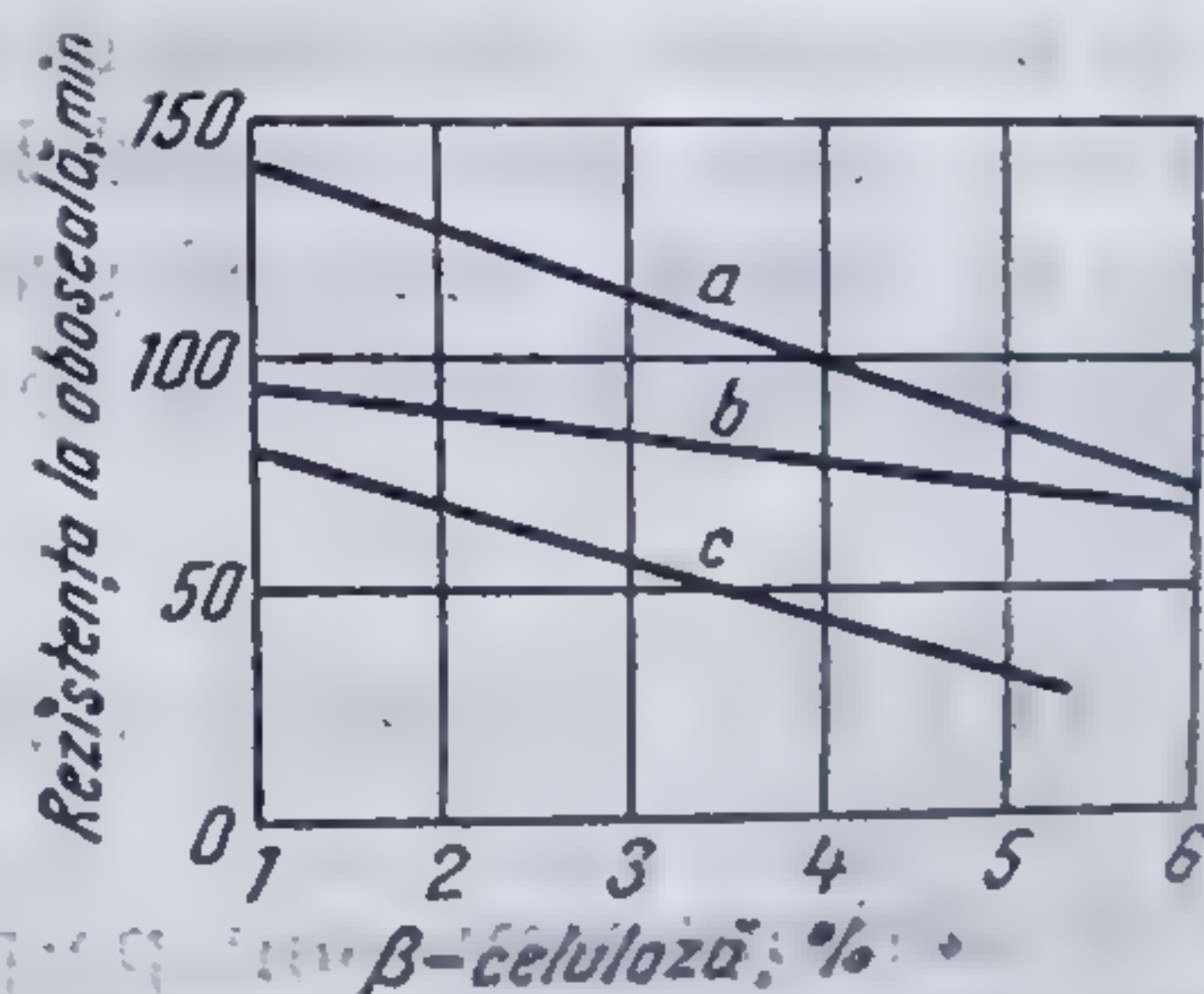


Fig. VIII.3. Influența conținutului în β -celuloză, a unei celuloze, asupra rezistenței la oboseală a fibrei regenerate:

a — celuloza sulfat din molid prehidrolizată; b — celuloza sulfat din arbore de cauciuc prehidrolizată; c — celuloză sulfat de molid.

Cercetări în legătură cu influența conținutului de β -celuloză asupra rezistenței la oboseală (indice de obosire al firelor cord de viscoză) au dus la rezultatele prezentate în fig. VIII.3.

Hidrații de carbon cu lanțuri scurte nu acționează dezavantajos numai asupra rezistenței fibrelor filate, ci sînt și purtătorii principali de grupe cromofore (grupe carbonilice și carboxilice) care influențează gradul de alb al fibrelor.

Gradul de alb al fibrelor poate fi influențat de un conținut mai înalt de rășină, ceară și grăsime. Pentru omogenitatea proprietăților textile și în special a celor tinctoriale trebuie să se mențină viscozitatea viscozei cît se poate de constantă. La aceasta se pune condiția ca lungimea lanțului celulozei inițiale, deci a valorii gradului de polimerizare, respectiv indicele de viscozitate limită, să varieze numai într-un interval îngust, și ca toți factorii care influențează viteza de prematurație (fier și alte metale grele, hemiceluloze) să fie menținuți constanți.

VIII.6.1. Componentii cu grad scăzut de polimerizare din celuloză

Chiar dacă nu este încă perfect lămurit dacă componentii celulozei cu grad de polimerizare ridicat influențează în bine sau în rău proprietățile fibrelor, există o părere unanimă în ceea ce privește influența negativă a componentilor celulozei cu grad de polimerizare scăzut [48, 49].

Pentru cunoașterea cantității de polimeri cu masă moleculară joasă care să ne dea o imagine asupra modului de comportare a celulozei la transformarea în soluții de viscoză se folosesc determinările solubilității în alcali S_5 , S_{10} , S_{18} [50] și randamentul în viscoză $R_{21,5}$ [51, 52].

Figura VIII.4 arată variația valorilor R , lăsînd să se vadă cum cresc aceștia pentru părțile rezistente în leșia de concentrații corespunzătoare, paralel cu creșterea conținutului de α -celuloză în materialul fibros.

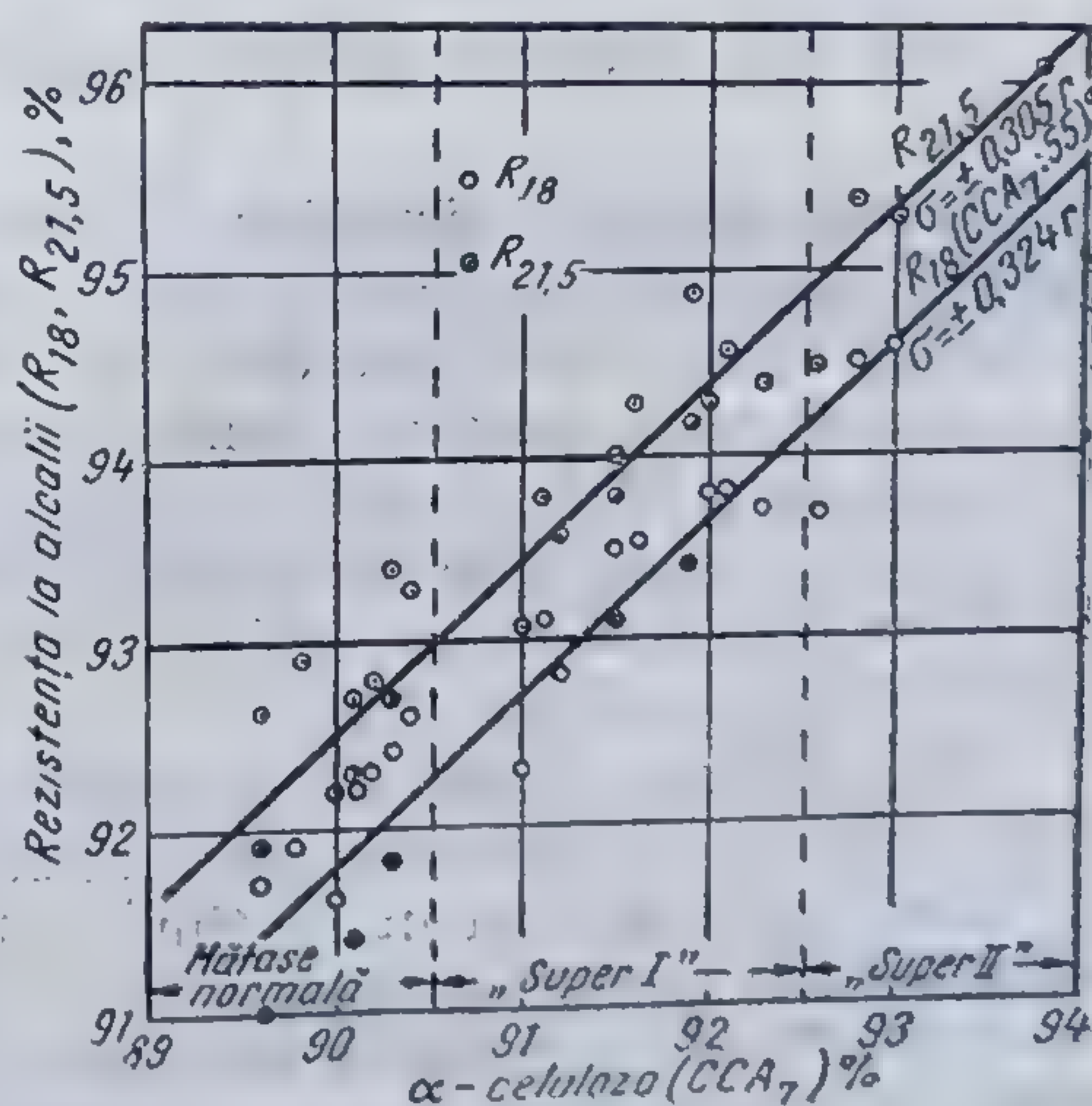


Fig. VIII.4. Valorile R_{18} și $R_{21,5}$ ale celulozelor în funcție de conținutul în α -celuloză (după Treiber).

VIII.6.2. *Componenti cu grad superior de polimerizare din celuloză*

Mai dificilă decât determinarea componentilor în polimeri inferiori este aceea a polimerilor superiori. În principiu se efectuează astfel încât, celuloza se dizolvă într-un solvent adecvat, se separă din această soluție prin adaosuri de precipitare într-o dozare adecvată părții greu sau ușor precipitabile și se caracterizează după cantitatea procentuală și după lungimea lanțului. O informare completă asupra cantității și lungimii lanțului polimerilor separați din celuloză o dă imaginea unei diagrame a frecvenței lungimii lanțului. Aceste metode de fracționare prin precipitare sînt foarte costisitoare ca timp și muncă. Pentru scopul de față ar trebui să fie suficientă determinarea primei fracții prin delimitarea părții precipitate la 5% sau 10% din substanța totală.

Pe lîngă metoda de nitrare obișnuită se utilizează metoda cu cuen; fier-sodiu-acid tartric; cu cadoxen și chiar metode de xantogenare, pentru determinarea părților de polimeri superiori [53, 55].

Dar trebuie să se menționeze că pentru influențarea produsului de filtrare, intră mai puțin în considerație părțile de polimeri superiori și inferiori din celuloză și mai mult acelea care există în alcali celuloza prematurată.

VIII.6.3. *Conținutul de grupe cromofore*

Gradul de alb al firului și fibrelor de viscoză depinde în cea mai mare parte de gradul de alb al celulozei utilizate. Dar este important pe ce cale s-a putut obține acest grad de alb al celulozei. O combinație neavantajoasă și o conectare în serie de albire cu hipoclorit și clorit, nu poate distruge întotdeauna grupele cromofore, avînd suport celuloza cu polimeri inferiori și polioze, în schimb le transformă în așa măsură încît ameliorează gradul de alb al celulozei, dar se obține din nou caracterul cromofor prin acțiunea reducătoare a xantogenării.

Posibilitatea prevederii gradului de alb a firelor și fibrelor fără și cu albire, funcție de celuloză, necesită prelucrarea tehnică de transformare a celulozei în viscoză și în continuare în fibre filate, cu determinarea gradului de alb înainte și după albire. Pe lîngă această cale lungă s-au elaborat și diverse metode de laborator la care culoarea galbenă prin alcalii servește la apreciere, sau se xantogenează ușor celulozele cu menținerea înaintată a structurii lor de fibre se dezacidulează și se desulfurizează și imediat se albește, după o metodă standard.

VIII.6.4. Rășini, ceruri și grăsimi

Ca suport al grupelor cromofore sînt considerați și componenții particulelor de rășină, ceară și grăsimi, care însoțesc celuloza pînă la fibra regenerată. Cu cît sînt cuprinse într-un număr mai mare în aceasta, și cu cît este mai închisă culoarea lor în funcție de lemn celuloza și de condițiile de uscare, cu atît mai neavantajos se vor manifesta aceste particule asupra gradului de alb al fibrelor regenerăte.

VIII.6.5. Influența uniformității viscozității asupra calității viscozei

La viscoza filată dependente de omogenitatea viscozității sînt atît datele textile, secțiunile, cît și uniformitatea colorării produselor de filat. Pentru controlul viscozității există un mare număr de metode care lucrează în parte cu soluții cu o concentrație foarte joasă (0,10—0,5%), în parte cu soluții cu concentrație normală (2,5—5%), datele de concentrație referindu-se la celuloza nativă; aplicîndu-se pentru a determina viscozitatea soluțiilor, fie viscozimetre capilare, fie viscozimetre cu bile. Din valorile de viscozitate se trece la valoarea gradului mediu de polimerizare.

Actualmente se evită frecvent să se calculeze o valoare a GPM din valorile de viscozitate, măsurate cu ajutorul constantelor specifice, folosindu-se viscozitatea intrinsecă.

VIII.7. Componenți și proprietăți ale celulozei care influențează randamentul în fibre filate

După expunerile de pînă acum, nu mai este mult de adăugat la această grupă de proprietăți. Conținutul de umiditate al celulozei trebuie să fie mereu controlat, deoarece determină esențial randamentele. Mai greu de cuprins este conținutul de părți de polimeri inferiori ai celulozei care nu mai contribuie la randament fie că sînt separate în mod intenționat, prin analiză cu leșii de presare pentru ameliorarea calității de viscoză sau fibre, fie că au fost separate în băile de filare, spălare și tratare finală din fibrele proaspăt filate, mult umflate. Prin analiza de laborator se poate afla după metodele existente numai partea de celuloză de substanțe insolubile în leșie de alcalizare, deci în general conținutul de R 18. Creșterea sau descreșterea procentuală a acestora dă o indicație bună asupra modificării randamentului care este de așteptat, presupunîndu-se că toate celelalte con-

diții de viscozitate au rămas aceleași. În funcționarea preselor imersibile, la o umflare mai redusă a grosimii foilor, conținutul de R_{18} al celulozei alcaline presate la același grad de presare este situat mai sus decât la o umflare mai mare a grosimii foilor, deoarece hemiceluloza dizolvată prin leșia de imersare joasă trebuie să se împartă pe un volum mai mare al leșiei de presare rămasă în alcaliceluloze, este deci mai săracă în hemiceluloză.

Nu sînt de neglijat pierderile de viscoză care se produc printr-o schimbare mai frecventă a pînzelor filtrante la filtrele prese, datorită defectărilor.

Dar această măsură de funcționare este condiționată cu siguranță prin proprietățile neavantajoase ale fibrelor fine de celuloză sau a foi de celuloză, deci și aici celuloza poartă răspunderea pentru astfel de reduceri de randamente.

VIII.8. Alte proprietăți ale celulozei și substanțe de adaos, care pot acționa asupra desfășurării procesului de viscozitate

Conținutul în celuloză a așa-numitelor „fibre zero“, deci fibre scurte și segmente de rupere a fibrelor care pot duce la astupări în instalațiile de alcalizare în amestec, la sitele de aspirație, respectiv presare, și care sînt în majoritate inofensive în instalațiile cu prese cu imersie, influențează desfășurarea procesului de viscozare.

Pentru determinarea acestui conținut de fibre zero, pot fi utilizate, în industria de celuloză și hîrtie, aparatele perfecționate pentru fracționarea fibrelor prin delimitarea permeabilității prin cea mai fină sită. S-a mai perfecționat o metodă care stabilește viteza de presare, respectiv de aspirație și prin care se pot stabili concentrații de fibre, temperatura de alcalizare, presiunea de presare etc.

În legătură strînsă cu problemele de îndepărtare a leșiei este și umflarea fibrelor individuale.

O adezivitate ridicată a celulozei alcaline și a xantatului avantajează formarea crustei în defibrator, ca și depuneri pe perete și formarea de aglomerări (bulgări) în aparatura de xantogenare, ceea ce poate duce la filtrări dificile. Stabilirea umflării fibrei individuale se poate obține sigur numai pe cale microscopică.

Celuloza exercită influențe complicate dacă în timpul fabricării s-au făcut adaosuri de agenți auxiliari pentru accelerarea prematurației, pentru ușurarea xantogenării, pentru difuzarea rășinii, pentru procesele de filare. Aceștia sînt compuși chimici foarte diferiți, de natură organică sau anorganică, ionică sau neionică, anionactivă sau cationactivă, solubili în alcalii, apă și în acizi. Sesizarea analitică la o distribuție omogenă în foaie este foarte dificilă și poate fi obținută numai prin cromatografie.

Nu se dispune de metode de control standardizate pentru aceste substanțe auxiliare introduse în celuloză, așa încît trebuie să se elaboreze metode proprii pentru cercetări speciale.

Diversitatea deosebit de mare, în care poate reacționa celuloza la diversele trepte ale procesului tehnologic de viscozare, îngreunează mult conducerea operațiilor. Deoarece este practic imposibil, de a se cerceta fiecare celuloză furnizată în ceea ce privește proprietățile sale și omogenitatea ei, rămîne rezervat, experienței, științei și simțului specialistului, să recunoască proprietățile cele mai esențiale, să le caracterizeze și să elimine greutățile.

IX. Bazele teoretice ale procesului viscoză

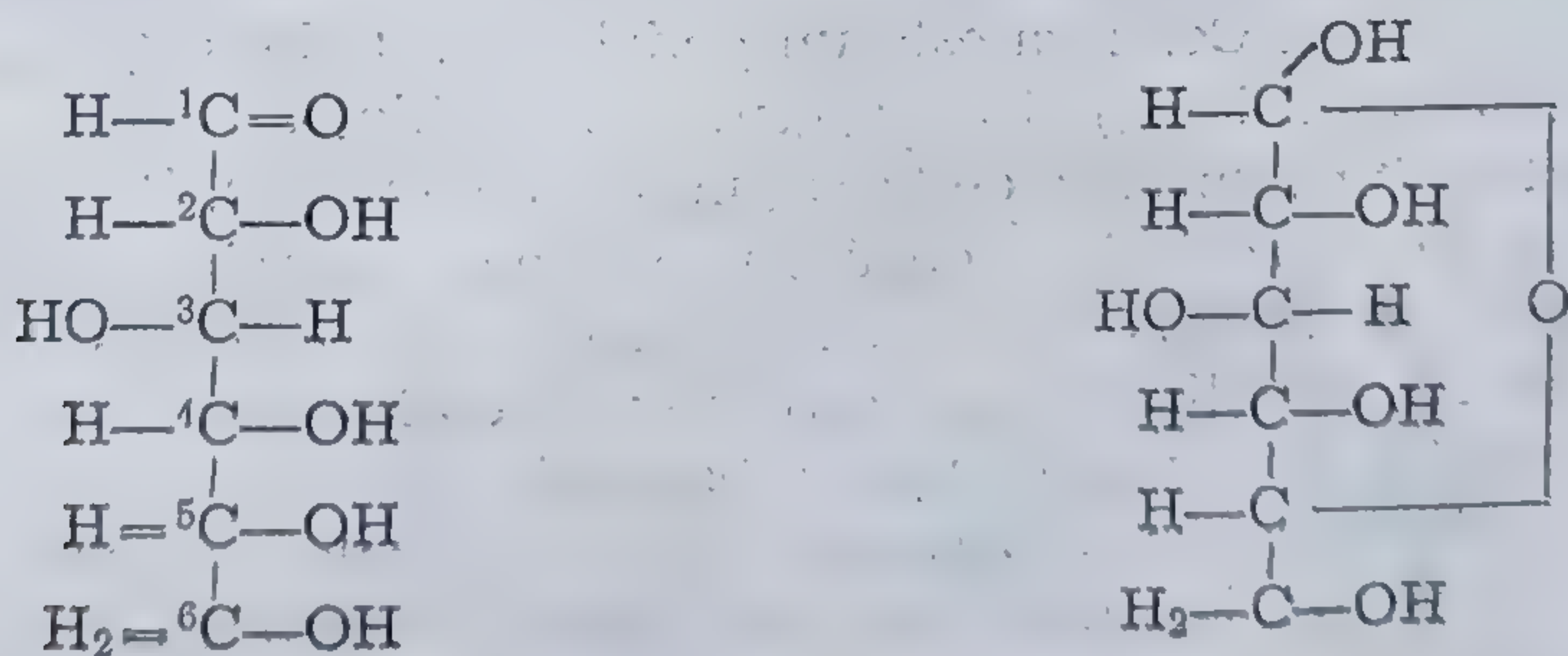
IX.1. Structura moleculară a celulozei

IX.1.1. Structura chimică a moleculei de celuloză și constituția ei

Celuloza la hidroliză trece aproape în întregime în glucoză, conform ecuației :



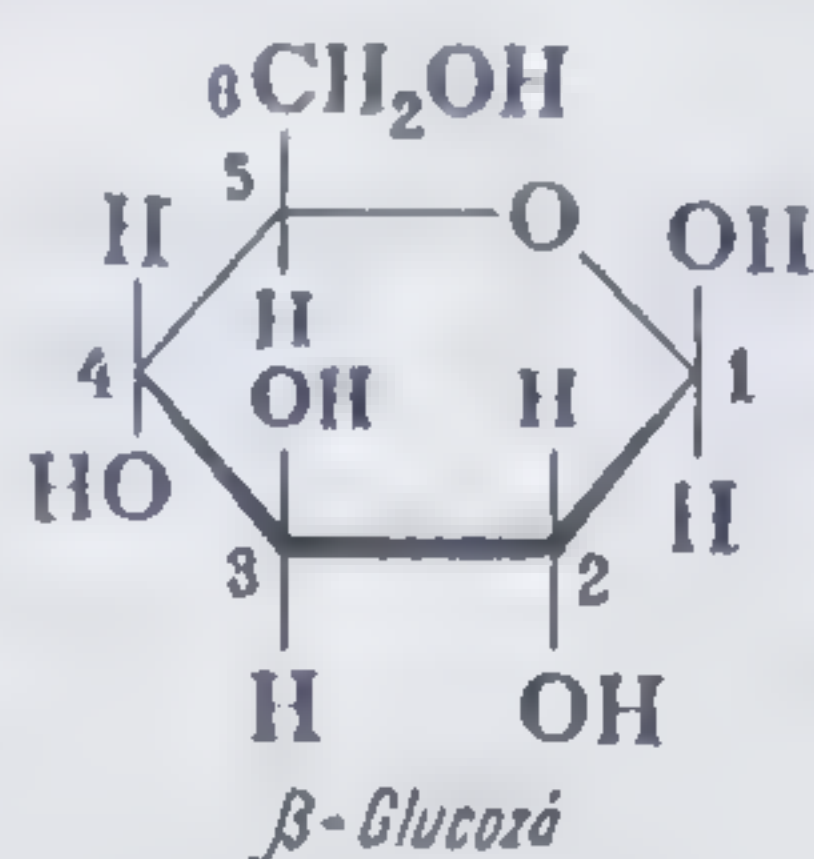
Glucoza este o aldohexoză în configurația *d*, care se găsește aproape exclusiv ca semiacetal-glucopiranozic, așa cum se poate trage concluzia din lipsa unor reacții aldehydice. În modul de a scrie formula după Fischer i se atribuie următoarele forme :



Forma aldehydică *d*-glucoză

Formă semiacetal (glucopiranoză)
d-α-glucoză

După Haworth glucopiranoza se reprezintă astfel :



În forma de semiacetal hidroxilul 1 poate sta în poziția *cis* sau *trans* față de hidroxilul 2. În mod corespunzător se vorbește de α sau β glucoză. În soluție se stabilește un echilibru în care predomină β glucoză, care se rotește mai slab, aldehide libere există numai sub formă de urme.

Inelul corespunzător formulării după Haworth este ondulat, fiind posibile în total 2 forme de scaun și 6 de vane (baie) sub formă de constelații libere de tensiune [56]. Din punct de vedere energetic, forma de scaun însemnată cu C_4 este cea mai avantajoasă, ea existând în glucoză cristalină ca și în celuloză.

Glucoza se poate lega mai departe în glucozidă, care este rezistentă, ca și acetalii la alcalii, dar care hidrolizează prin acizi (așa-numitele oxice-luloze ce pot fi din contra nerezistente la alcalii). Sînt posibile și α - și β glucozide, primele fiind disociate prin fermenți ai malțului, ultimele prin Emulsion (din sîmburi de migdale). Glucozidul celobioza este 1,4 β glucozido-glucoză și este obținut la hidroliza celulozei împreună cu oligozaharide mai superioare, ca celotrioza și așa mai departe, pînă la celohéptoze, care se dizolvă greu în apă [57].

Celuloza este constituită din lanțuri liniare, relativ rigide de celobioză, fiecare a doua unitate glucozidică fiind rotită cu 180° (așezare sindio-tactică după Natta). Celuloza este un polialcool, cu cîte o grupă hidroxilă primară (la atomul de C_6) și două grupe hidroxilice secundare (la atomii de carbon 2 și 3) pe unitatea de bază (unitate de glucoză). Pe lîngă aceasta, conține fiecare moleculă încă două grupe finale, respectiv o grupă hidroxilică secundară, teoretic nereductibilă și o grupă aldehydă reducătoare, care în general acetalizează dar care este oxidată chiar în celuloza normală, în mod frecvent într-o grupă carboxilică.

La reacțiile care se desfășoară omogen, grupele primare hidroxilice reacționează mai repede decît cele secundare. Aceasta constituie avantajele reacției care se desfășoară eterogen și datorită numărului lor mare, toate trei grupele hidroxilice înclină spre o ionizare slabă și protonii pot fi înlocuiți cu deuteroni.

IX.1.2. Grupe finale, grupe străine și locuri libere afîinate

Prin studierea rotirii optice (polarimetrie) s-a constatat că aproape toate legăturile în celuloză sînt de același tip. La același rezultat au condus și cercetările cinetice hidrolizei celulozei ca și studiul cantităților de oligozaharide obținute.

Rezultatele acestor cercetări nu admit legături mai slabe de 0,1—1%. Teoretic, fiecare moleculă are încă o grupă finală reducătoare (semiacetal) și nereducătoare (hidroxil suplimentar),

Nenumărate încercări, care identifică grupele finale reducătoare de ex. prin indice de Cu respectiv indice de Ag, prin reacții de condensare, ca și prin oxidare, și alte reacții nu au dus pînă acum la un rezultat univoc și nici determinarea lungimii de lanț nu este perfectă deoarece cele 3 ipoteze (respectiv că în primul rînd fiecare moleculă cuprinde numai o grupă de semiacetal, în al doilea rînd că grupa de semiacetal produce întreaga capacitate de reducere și în al treilea rînd metoda aplicată nu produce noi grupe finale) sînt insuficient verificate. Totuși, la celuloze de același tip, se obțin cifre relative pentru lungimea lanțului. Identificarea celui de al 4-lea hidroxil prin găsirea tetrametil-glucozei în hidrolizatul celulozei total metilate a fost făcută de către Haworth [58]. Alți autori [59, 60] critică această părere, considerînd că identificarea nu a reușit numai la celulozele atacabile. Celuloza curată conține peste 99% glucoză și compusul β -glucosidic, suma eronată se datorează grupelor finale și grupelor străine. În fond, se pot forma grupe străine și la procesele de descompunere. În timp ce la descompunere hidrolitică se produce din nou o grupă finală reducătoare și nereducătoare, nu același lucru se întîmplă la descompunerea oxidativă. Celuloza naturală conține, așa cum s-a spus și în alte locuri, aproape în permanență grupe carboxilice în cantități mai mici (bumbac) sau mai mari (celuloză) a căror determinare este actualmente subiectul unei cercetări atente [61] și care sînt răspunzătoare și de proprietatea celulozei, de a acționa ca schimbător de ioni.

Conținutul în grupe carbonil a fost de asemeni cercetat [62]. În continuare apar și alte zaharuri (xiloze, manoze, galactoze, acid glucuronic), totuși nu este încă lămurită problema dacă aceste grupe străine sînt efectiv componente ale lanțului molecular. Ipoteza că celuloza din lemn ar fi legată chimic cu lignine este discutată în continuare [63].

Importantă este problema așa-ziselor locuri libere, prin care se înțelege compuși care se disociază mai repede în lanț, la distanțe regulate și care la reacțiile de descompunere duc la apariția de fragmente cu grad de polimerizare diferențiat. În special Schultz și Husemann [64] au cules mult material în legătură cu faptul că apar fragmente cu un grad de polimerizare de aproximativ 450, deoarece aproximativ 0,2% din compuși se disociază

de 1 500—3 000 ori mai repede decât compușii β -glocuzidici normali. Alți autori ca Pacsu [65] și alții au găsit alte fragmente; alții din contra, nu găsesc nimic asemănător și resping cu totul presupunerea locurilor afinate. S-a mai încercat să se lămurească locurile afinate mecanic, morfologic sau ca efect inductiv al substituenților electronegativi [66]. După Krässig [67] acestea apar la descompunerea eterogenă, dar nu și la cea omogenă. Sip-pel [68] crede că locurile afinate sînt mai întîi condiționate mecanic, morfologic și apar ca secundare printr-un eventual atac chimic, conform părerii lui Schultz-Husemann.

Există compuși labili care se disociază într-un mediu alcalin, probabil că este vorba de grupe carbonil, care fac ca lanțul de celuloză să devină sensibil la alcalii [69].

Philip [70] găsește la celulozele desincrustate alcalin, compuși transversali, care sînt stabili la alcalii și labili la acizi. Jayme [70] vorbește aici despre o îmbinare prin punți de hidrogen.

IX.1.3. Celuloze modificate, reticulări, polimeri micști

Celulozele pot fi supuse unor modificări, pentru a li se ameliora proprietățile. Astfel de modificări se referă îndeosebi la grupele hidroxilice (cianoetilare, fosforizare, formolizare) și pot duce și la reticulare. O reticulare artificială reduce umflarea și solubilitatea în mod considerabil [71]. Radiațiile beta pot avea de asemenea un efect de reticulare [72]. Reticulări în celuloza naturală au fost întotdeauna observate, dar niciodată nu au putut fi identificate univoc. De curînd, Sihtola [73] a elaborat noi puncte de vedere pentru o reticulare la anumite oxixeluloze.

O direcție cu totul nouă este fabricarea de polimerizate de amestec din celuloză și polimeri superiori sintetici, fiind vorba în majoritate de polimeri grefați, la care diagonala de legătură este din celuloză și lanțurile laterale sînt din diverși polimeri sintetici [74]. În acest mod se tinde spre o ameliorare a proprietăților tehnologice.

IX.1.4. Mărimea moleculei

IX.1.4.1. Gradul de polimerizare

Este cunoscut în prezent că celuloza și derivații ei prezintă macromolecule, în care sînt legate mai multe mii de resturi de celuloză, sub formă de lanț și că numărul resturilor de glucoză determină gradul de polimerizare P .

Celuloza și derivații ei sînt polimeri fiind formați din molecule cu aceeași compoziție chimică, dar de mărime diferită (polimer omolog).

Aceasta se prezintă sub forme de curbe de distribuție ale gradului de polimerizare. La derivații celulozici și gradul de substituție poate fi neomogen, ceea ce se exprimă printr-o curbă de distribuție a gradului de substituție (distribuție S). În urma polimolecularității, masa moleculară a unei probe are în permanență a valoare medie.

Deoarece există diverse posibilități pentru obținerea valorii medii, se cunosc și diverse mase moleculare medii. Dacă se numără fiecare moleculă numai o dată, atunci se obține media cifrică M_n , respectiv P_n (pentru P_n se scrie și gradul de polimerizare GMP). Dacă se numără fiecare moleculă de atâtea ori, cît o indică gradul de polimerizare, se obține media de greutate M_w respectiv P_w .

Cînd predomină molecule mari, se obține așa-zisa medie Z — M_z respectiv P_z . Se mai cunoaște o medie de viscozitate M_v , respectiv P_v . Aceste valori medii sînt definite prin relațiile :

$$M_n = \sum c_i / \sum (c_i / M_i);$$

$$M_w = \sum c_i M_i / \sum c_i;$$

$$M_z = \sum c_i M_i^2 / \sum c_i M_i;$$

$$M_v = [\sum c_i M_i^{a+1} / \sum c_i]^{1/a},$$

în care :

$c_i = n_i M_i$ — greutatea concretă a moleculei i ;

n_i — numărul molar al moleculei i ;

a — exponentul în ecuația Staudinger-Mark-Houwink.

În timp ce pentru molecule unitare toate valorile medii sînt egale pentru substanțe polimoleculare :

$$M_n < M_v < M_w < M_z.$$

Pentru $a=1$, așa cum este cazul frecvent la derivații de celuloză, media de viscozitate se transformă în media de greutate. Dacă polimolecularitatea corespunde unei așa-zise „împărțiri probabile“, așa cum există în celuloză, după descompunerea statistică :

$$M_n : M_w : M_z = 1 : 2 : 3.$$

La probe executate cu grijă, deosebirile sînt în cel mai bun caz mai mici decît 10%. La celuloze naturale, din contra pot deveni considerabile ($M_n : M_w$ pînă la 1 : 5). Felul valorii medii depinde de metoda de măsurare aplicată pentru determinarea lui P .

O determinare a gradului de polimerizare se poate executa după mai multe metode : din numărul grupurilor finale ; din presiunea osmotică a

soluțiilor ; din echilibrul de sedimentare în ultracentrifugă ; din difuziunea luminii ca și din difuziunea în unghiul mic Roentghen ; din valorificarea titrărilor precipitatelor ; ca și a unei distilări izotermice ; din calculul viscozității și valorificarea curbelor de curgere găsite în lucrări speciale [75, 95].

IX.2. Structura supramoleculară a celulozei

IX.2.1. Structura policristalină

Toate substanțele cu masa moleculară mare sînt construite din domenii ordonate sau mai puțin ordonate denumite și domenii cu ordine laterală (lateral order) bună sau mai puțin bună, la care macromoleculele în sine se extind în cadrul mai multor domenii, deci în același timp pot să aparțină la domenii cu ordonare mai înaltă sau mai joasă. Cauza acestui fenomen sînt acțiunile cu efecte opuse a două tendințe diferite și anume tendința de cristalizare și tendința de neorientare. Tendința de cristalizare a lanțurilor de molecule are ca efect așezarea elementelor unul lângă altul îndreptate paralel și care utilizînd forțele valențelor secundare formează o ordine asemănătoare cu o rețea cristalină. Această tendință este combătută de tendința de neorientare a macromoleculelor, care urmărește să împiedice îndreptarea lor și are drept rezultat cristalizarea numai a unor bucăți relativ scurte ale moleculelor. În ultimul timp Peterlin a fundamentat împiedicarea cristalizării și prin calcule termodinamice. Acțiunea reunită a celor două proprietăți, precum și faptul că extinderea cristalizării, respectiv apropierea a două elemente în curs de cristalizare, începînd de la diferite nuclee de cristalizare în lungul acelorași lanțuri de molecule, trebuie să provoace locuri de perturbație ireversibile, și conduc la formarea unei structuri supramoleculare, adică a unei stări de agregare noi, specifică pentru moleculele mari, pentru care coexistența inseparabilă a unor domenii mai mult sau mai puțin ordinate, devine o proprietate tipică. În acest mod, vom constata existența microcristalelor adică a unei ordine cristalină, care de exemplu provoacă interferențe cristaline determinate roentghenografic. Aceste domenii denumite și cristaliți sau miceli, sînt legate între ele de domenii cu ordinare mai mică, care sînt denumite și domenii paracristaline neordonate, sau amorfe, și care la cercetările cu radiații X dau o diagramă asemănătoare cu cele ale fluidelor.

Raportul dintre cele două forțe care acționează în sens opus, determină mărimea cristalizării precum și dimensiunile cristaliților. Deoarece mulți dintre cristaliți, într-un mod oarecare sînt înglobați într-un mediu neordonat, mai precis împăturite în acest mediu, se va vorbi de o structură polieristalină sau microcristalină. Numai diferența dintre domeniile cristaline

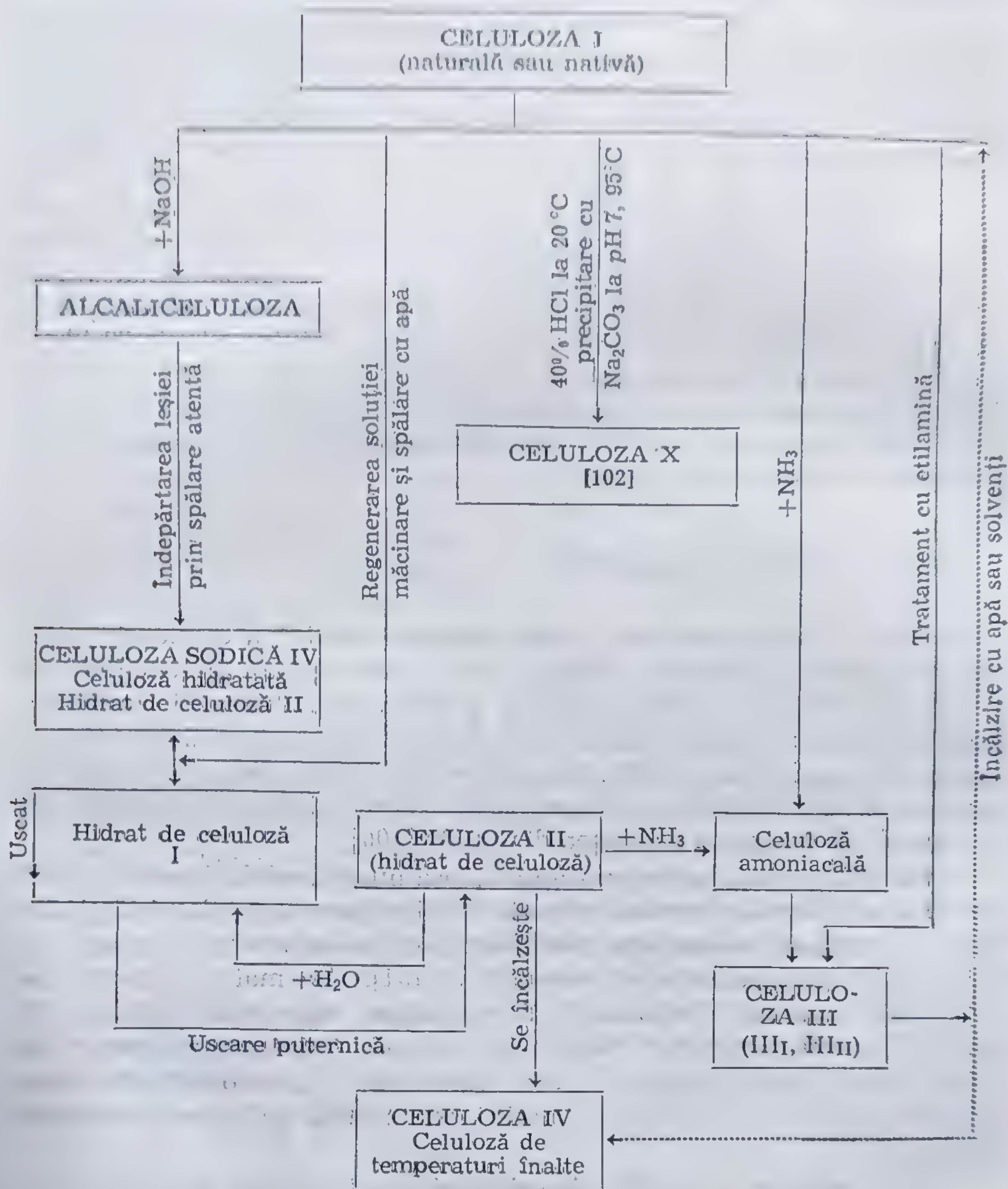
și cele amorfe mai ridică încă întrebări. Unii autori vor să le considere ca două faze în sens termodinamic, în timp ce alții subliniază, că în gradul de ordinare există toate trecerile posibile și mai precis ar trebui vorbit de o structură polifazată. Fără a discuta această problemă mai amănunțit, se va reține că domeniile neordonate și cele ordonate pot să fie foarte diferite, după cum reiese din roentghenogramele lor și de asemenea sînt foarte constante în ceea ce privește raportul cantitativ dintre ele și mărirea lor. Pentru acest motiv se pot denumi în mod aproximativ și ca două faze, dacă sîntem pe deplin edificați că aceasta nu corespunde cu sensul strict termodinamic. Existența cristalitului ca individ este îndreptățită și din faptul, că energia de activare a suprafeței cristalitului este de 32,4 kcal în comparație cu 31,2 pentru celobioză și 21,1 pentru celuloză în total [96]. Dealtfel, în ultimul timp s-a reușit, ca din celuloza cu grad de polimerizare mic ($P \simeq 50$) să se producă, prin intermediul acetatului de celuloză, monocristale cu diametrul de 2—25 μ . [97].

IX.2.2. Celula elementară

În ultimul timp s-a arătat că în rețeaua cristalină a celulozei se pot produce 4 tipuri de punți de hidrogen, cu forțe de legătură diferite [98, 99]. În plus, la celuloza I (celuloza nativă) și celuloza II (hidrat de celuloză), grupele de glucoză ale unui lanț, care urmează unul după celălalt, sînt probabil rotite una față de cealaltă, într-o oarecare măsură, ceea ce favorizează formarea de punți de hidrogen între lanțuri diferite și lanțuri asemănătoare de exemplu C₃ și atomul de oxigen din punte [100].

Cele arătate pînă acum se referă la așa-numita celuloză nativă, astfel cum există în bumbac, ramie, lemn etc. Pe lîngă acestea mai există și alte tipuri de celuloză, așa-numite modificări care se deosebesc, în modul cel mai evident, prin celulele lor elementare [101]. Cea mai importantă, pe lîngă celuloza nativă (celuloza I), este celuloza regenerată (celuloza II), denumită foarte nepotrivit hidrat de celuloză. Celuloza regenerată se obține atunci cînd celuloza I este dizolvată și precipitată din nou (regenerată), sau cînd o celuloză nativă este tratată cu leșie concentrată (alcalizată).

Dintre celelalte modificări ale celulozei, va fi amintită în mod special celuloza de temperaturi înalte (celuloza IV sau celuloze T) care se formează atunci cînd celuloza este expusă la temperaturi înalte. În ultimul timp, celuloza IV a fost găsită și în fibrele de celuloză regenerată (super-cord). Schema care urmează oferă o privire de ansamblu asupra diferitelor modificări ale celulozei și modului cum sînt obținute :



Derivații policristalini ai celulozei au fost mai puțin studiați în ceea ce privește celulele lor elementare [103]. Mai trebuie amintit că tocmai în special alcaliceluloze (celuloza Na și celuloza -K) au o tendință spre cristalizare deosebit de puternică.

Sînt cunoscute reacții, la care structura celulozei nu se schimbă cu nimic, în afară de faptul că se produce o asemenea rețea lărgită, cu care ocazie proporțiile extinderii depind de necesarul de spațiu al grupelor pătrunse în interior. În legătură cu cele de mai sus, se presupune că reacția nu se produce numai în partea amorfă mai reactivă dar cuprinde și cristaliții în sine. O astfel de reacție se produce de exemplu la perxantogenarea alcalicelulozei (pînă la $\gamma \approx 100$) și în acest caz se vorbește de o reacție permutoidă a rețelei stratificate [104]. În consecință, inelele de glucoză care se suprapun unul peste celălalt cu laturile lor late, și care bineînțeles mai sînt legate de lanțurile de celuloză, reprezintă acum unitățile de reacție. Potrivit cu forma lor aceste inele sînt denumite și corpuri de încălzire. S-a reușit chiar să se dovedească existența acestor lanțuri de celuloză în soluții foarte concentrate, precum și în viscoză supramaturată. În tabelul IX.1 sînt reunite o serie de reacții, de rețele stratificate, la care distanțele succesive între marginile inelare de glucoză sînt lărgite datorită întăririi de substituenții. Unele exemple sînt date de Raăndy [105] care discută și încastrarea apei în rețeaua de celuloză.

TABELUL IX.1

Reacțiile rețelei stratificate

Legătura	Reacția	Referința bibliografică	Efectul asupra celulei de rețea	Distanța între planele rețelei [10], în Å
Celuloză I (celuloză nativă)	Creștere	[106]		6,0
Celuloză II (hidrat celuloză)	Mercerizare	[106]	Inele de glucoză rotite, distanța extinsă	7,4
Celuloză sodică 1	Alcalizare	[107]	distanța mărită	12,2
Xantat de celuloză	Xantogenare	[108]	distanța mărită	17,8
Xantat de dietil acetamidoceluloză	Tioeterificare	[109]	distanța mărită	18,5

IX.2.3. *Cristalitul*

Unitatea imediat superioară este cristalitul. Se admite că orientarea lui, este aceea a unui cristal „cu rețeaua perturbată“, care nu devine spre margini brusc mai rea, ci numai treptat. În legătură cu aceasta Hosemann vorbește de „structuri de rețea cu perturbații statistice asemănătoare ale fluidelor“ care le denumește *paracristale*. Ne putem de asemenea închipui că din cristalitul destul de compact lanțurile de molecule, ies afară ca franjuri și se reunesc cu cristalitul apropiat (micel cu franjuri după Kratky). Forma și dimensiunile cristaliților a fost studiată foarte mult. Cercetările roentghenografice (măsurarea liniilor, măsurarea unghiului mic de difuzie roentghen) precum observațiile cu microscopul electronic au lămurit această problemă. În legătură cu acestea s-a acordat o importanță deosebită

pulberii de miceli, care se obține printr-o descompunere hidrolitică foarte blândă a celulozei, cu care ocazie în marea majoritate sînt distruse părțile amorfe, astfel încît la sfîrșit nu mai există decît cristaliți mai mult sau mai puțin curați. De asemenea, gradul de polimerizare al pulberii de miceli corespunde aproximativ cu lungimea cristaliților. Astfel actualmente se admite, că cristaliții celulozei I și celulozei II au forma unor mici benzi late. Din măsurările cu microscopul electronic pentru raportul axurilor unei secțiuni s-a stabilit 1 : 3 și anume $100 \times 30 \text{ \AA}$ [100, 110]. Difuzia sub unghi mic a radiațiilor X a dat următoarele valori [111] pentru secțiune (lungimile cristaliților au fost indicate din alte surse).

Celuloza I	secțiunea $32 \times 93 \text{ \AA}$ lungimea $\leq 600 \text{ \AA}$ (valoarea minimă)
Celuloza II	secțiunea $30 \times 99 \text{ \AA}$ lungimea $\sim 300\text{—}400 \text{ \AA}$ (1 $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$)

Este remarcabilă suprapunerea dimensiunilor celulozei I cu dimensiunile celulozei II. Însă în acest caz nu există o persistență a structurii native, deoarece pentru celuloza II, care a fost regenerată din soluții foarte diluate și desigur dispersată molecular, s-a obținut aceeași dimensiune.

După cum se poate trage concluzia din datele literaturii de specialitate, pentru lățimile liniilor determinate roentghenografic, dimensiunile laterale ale cristaliților prezintă variații care nu pot fi trecute cu vederea; se poate spune chiar că grosimea cristaliților se situează între limitele de 15 și $>150 \text{ \AA}$ [94]. S-a constatat că cristaliții cei mai mici există în preparatele de celuloză izolate din pereții primari, în timp ce în celuloza pereților secundari se admite că diametrul cristaliților este de circa $40\text{—}140 \times 10^{-10} \text{ m}$.

Lungimea cristaliților este și mai nesigură. Pentru celuloze II se admite $(300\text{—}400)10^{-10} \text{ m}$ în timp ce pentru celuloze I valoarea de $10^{-10} \times 600 \text{ m}$ reprezintă un minimum. Cristaliții diferitelor celuloze se deosebesc în mare măsură și prin lungimile lor, în literatură fiind indicate valori între 600 și $3\,000 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

IX.2.4. Gradul de cristalinitate

Pentru măsurarea gradului de cristalinitate, adică a procentului de cristaliți, pot fi utilizate o serie de metode. Cum domeniile cristaline prezintă interferențe clare de cristale la radiațiile X, în schimb cele amorfe numai un fel de diagramă asemănătoare cu cele date de lichide, s-a urmărit ca această diferență să fie folosită pentru determinarea gradului de cristalizare. Metoda se datorează lui Hermans, Kratky, Kast și alții, ultimul din acești autori reunind cunoștințele asupra metodei [112]. Din cantitatea mare de material experimental existent sînt indicate în tabelul IX.2 cîteva valori mai importante. În ultimul timp a devenit importantă și măsurarea rezo-

nanței magnetismului nuclear în care caz se determină direct partea amorfă. Bincînțeles că toate aceste metode nu oferă rezultate care să corespundă între ele, deoarece fiecare metodă trage în mod diferit limita între domeniile cristaline și cele amorfe, totuși valorile obținute corespund destul de bine între ele.

Datorită limitelor nesigure nu se poate vorbi de valori absolute. De cele mai multe ori sînt luate ca referință valorile determinate roentghenografic. Tendința spre cristalizare este foarte mare la celuloză datorită structurii ei regulate sindiotactice, rigidității ei și posibilităților mari de legături laterale prin punți de hidrogen, forțelor Van der Waals și forțelor de dispersie și de rezonanță astfel încît în celulozele native constatăm grade de cristalizare pînă

la circa 70%, cu ajutorul metodei roentghenografice. Prin mercerizare, gradul de cristalizare scade la circa 50%. Se presupune că creșterea și vîrsta măresc gradul de cristalizare. Celuloza regenerată indică foarte constant un grad de cristalizare de 40% care prin măsuri speciale poate să fie majorat la circa 50%. Dacă celuloza I este măcinată cu moara pendulară, atunci cristalinitatea scade pînă la circa 8%, pentru că dacă se umezește în continuare cu apa, începe să se producă o recristalizare la 40% și anume ca celuloza II (după Hess), dar și celuloza I sau IV [113]. O tratare cu amine alifactice joase reduce cristalinitatea în timp ce hidroliza cu acizi minerali diluați dar și un tratament cu abur fierbinte o majorează. Pasta de lemn este mai puțin cristalină decît celuloza obținută prin metode chimice. Prin albire gradul de cristalizare crește în oarecare măsură, măcinarea industrială îl reduce. Celuloza amorfă poate fi obținută numai printr-un tratament special [114].

Condițiile de regenerare exercită o anumită influență. La un filament de viscoză coagulat spontan s-a constatat un grad de cristalizare de 58%. Prin etirare în stare coagulată, nedescompusă, s-a putut ajunge de asemenea pînă la 53%. În schimb concentrația de celuloză în viscoză nu are nici o influență [115]. La celulozele cu incluzii deosebit de reactive denumite astfel după Staudinger respectiv celulozele decuplate după Rebek sau celulozele gonflate cu aer după Hermans-Kratky punțile de hidrogen laterale sînt eliminate în mare măsură dar totuși roentghenograma lor este neschimbată [116]. La aceste celuloze cristalinitatea poate să scadă în mică măsură de exemplu de la 70% la 63% [117].

TABELUL IX.2

Gradele de cristalinitate, determinate roentghenografic la diferite preparate de celuloză

Preparat	Gradul de cristalinitate, %
Bumbac	70
Linters	70
Celuloză innobilală	70
Celuloză normală	65
β -Celuloză	50—62
Celuloză II	40
Cord viscoză	40
Mătase viscoză supra-etirată	39
Celofibră	39
Fibre polinozice Toramomen	38
Fortisan	48
Celofan	40
Fibră regenerată recristalizată	49

IX.2.5. Orientarea

Atunci cînd cristalizează mai multe macromolecule cristaliții vor lua indiferent ce poziții în spațiu, adică nici o direcție nu va fi preferată. Din punct de vedere roentghenografic un asemenea sistem corespunde cu o pulbere de cristal și oferă exact ca aceasta, o diagramă de pulbere, adică inele concentrice a căror distanță de la centrul unghiului de deviere, potrivit cu relația lui Bragg, corespunde cu distanța dintre planele unei rețele. Un asemenea aspect constatăm de exemplu la o celuloză care a fost regenerată fără exercitarea de forță, în acest caz cristaliții sînt complet neorientați. O anumită „ordine în domenii mici” (Kratky) trebuie totuși să existe și în acest caz [118]. Dacă acum o asemenea fibră neorientată este etirată prin tracțiune, cristaliții vor fi îndreptați și se orientează cu axurile lor longitudinale în direcția de alungire. Astfel ei sînt orientați, adică fac cu axul de alungire, care în cazul fibrei se suprapune cu axul fibrei în medie un unghi mic, unghiul ideal, zero, nu este obținut niciodată. În roentghenograme acestea devin vizibile datorită faptului că cercurile concentrice se retractă în segmenti de cerc sau seceri, a căror lățime este o măsură pentru gradul de orientare.

Deoarece pe măsură ce crește orientarea, se mărește densitatea și hidrofobia, dar în special rezistența fibrei, în timp ce scade alungirea, actualmente se utilizează în cea mai mare măsură etirarea, în cazuri speciale pînă la 150%, pentru ca la procesul de filat tehnic să se obțină proprietățile textile dorite.

Pentru determinarea orientării sînt utilizate în primul rînd metodele bazate pe radiațiile X, precum și cercetarea optică a birefringenței.

Celuloza este birefringentă pozitiv (birefringență a vergelelor și birefringență proprie a cristaliților). Deoarece se cunosc cei doi indici de refracție ai cristaliților ($n_y = 1,618$, $n_w = 1,543$) cu ajutorul microscopului cu polarizație se poate determina și unghiul de extracție al orientării. Pentru birefringența celulozei, $n_y - n_w$, sînt indicate în medie următoarele valori: celuloză I = 0,071, celuloză II = 0,054, la celuloze II valoarea crește de la 0,023 la etirare 0, la 0,045 la etirare 120%. Deoarece cristaliții de celuloză are forma unei benzi plate, va fi posibilă și o orientare în planul benzii (A_0 pentru celuloza II, A_1 pentru celuloza I). O asemenea orientare mai înaltă se poate obține de exemplu prin vîlțuirea filmelor de celuloză, laturile plate ale cristaliților se dispun atunci în planul cilindrilor, preparatele de celuloză cu orientare mai înaltă au jucat un rol important la determinarea celulei elementare de celuloză. Trebuie remarcat însă, că chiar în cursul etirării se produce adesea o complicație, datorită forme de bandă a cristaliților în sensul că latura plată este rotită mai repede în direcția de alungire decît axurile longitudinale, ceea ce provoacă „efectul de foiță” dăunător din punct de vedere textil.

La fibrele regenerate orientarea axelor longitudinale poate fi reglată prin etirare, urmărită exact prin măsurări roentghenografice și corelată cantitativ cu etirarea. La celofan planul A_0 (=foiță), de cele mai multe ori este paralel cu suprafața. Mai trebuie observat că și contracția la uscare provoacă o orientare și anume planurile A_0 se situează perpendicular pe direcția de contracție. În caz că o structură se contractă în două direcții, atunci axele longitudinale se vor situa în direcția a treia, în care nu se produce o contracție, la fel ca și cum ar fi avut loc o etirare în această direcție [118, 119].

La celulozele native condițiile sînt asemănătoare, deoarece și în acest caz cristalitul are forma unei mici benzi. Celulozele

naturale din fibre, datorită creșterii sînt totdeauna orientate puternic (axe longitudinale). Filmele naturale de celuloză cum sînt celuloza de bacterii sau de tunicate, pot fi orientate prin etirare. În pereții celulelor algelor, precum și în celuloza bacteriilor și tunicatelor se constată o orientare mai înaltă, planurile A_1 deci părțile plate ale cristalitelor sînt totdeauna paralele față de peretele celulei, respectiv suprafața filmului [120]. În tabelul IX.3 sînt reunite unele date referitoare la orientarea celulozelor [103]. El poate de asemenea oferi o explicație a factorului de orientare f_r .

TABELUL IX.3

Orientarea unor celuloze (după Kartky)

Celuloză	f_r determinat prin raze X	$n_y - n_o$ calculat din birefrin- gență
Mătase viscoză	—	0,023
Mătase viscoză etirată 10%	0,78	—
Mătase viscoză etirată 80%	0,89	—
Mătase viscoză etirată 120%	0,91	0,045
Mătase cuproamoniacală	0,86	—

IX.2.6. Perioade lungi, fibre model

Hess și Kiessig au descoperit la fibrele sintetice, la meridian, reflexe roentghen sub unghiuri mici, care corespund cu perioade foarte lungi. Constatări identice cu cele făcute la celuloză, au fost obținute mai întâi cu microscopul electronic [122], și anume perioade de $(500-800) \cdot 10^{-10}$ m și $(100-200) \cdot 10^{-10}$ m pentru celuloza regenerată și 300×10^{-10} m pînă la 500×10^{-10} m pentru celuloza nativă. Ulterior asemenea perioade au fost dovedite de Kiessig și roentghenografic la celuloza regenerată, în mod deosebit de evident după încălzire în stare umedă, sau hidroliză parțială. Au rezultat valori de $(100-200) \cdot 10^{-10}$ m. Aceasta corespunde cu perioadele mai mici observate cu microscopul electronic, în timp ce perioadele mai mari n-au putut fi constatate roentghenografic. Alți cercetători au obținut rezultate asemănătoare. La celulozele native nu au putut fi constatate încă roentghenografic perioade lungi. Originea acestor perioade lungi nu este complet clară [121]. Hess și Kiessig consideră că sînt rezultatul periodicității cristalin-amorfă. În ultimul timp, se consideră că ele sînt provocate

la fibrele sintetice de o încrețire a moleculelor (astfel încît înălțimea undulației să corespundă cu perioada observată) ; Tonnesen și Ellefsen și în special Dolmetsch consideră actualmente, că și la celuloză există o cutare în falduri a lanțurilor de molecule. Hosemann [123] consideră că perioadele sînt rezultatul unei rețele paraeristaline, care constă din straturi curbate statistic, iar Peterlin [121] le consideră provocate de inhibiția termodinamică a cristalizării.

De asemenea, și la ecuator au fost constatate maxime, care în stare umflată au indicat perioade de $(70-110) \cdot 10^{-10}$ m, iar în stare uscată de $(45-55) \cdot 10^{-10}$ m. Valorile pentru materialul uscat corespund cu măsurile roentghenografice sub unghi mic.

Perioadele longitudinale mai mici (25 și 40 Å), care au fost bazate pe observațiile cu microscopul electronic (Dolmetsch) sau pe valorile limită ale gradului de polimerizare la încercările de distrucție (Grohn, Bartunek) probabil că sînt prea puțin confirmate experimental.

În orice caz din toate acestea reiese pentru celuloză aspectul unei construcții regulate, periodice în direcția longitudinală și transversală. În direcția longitudinală succesiunea este cristalin amorfă dar trebuie reținut, că perioada mare observată la microscopul electronic corespunde în oarecare măsură cu lungimea cristaliților de celuloză. În direcția transversală, periodicitatea se produce prin îmbinarea laolaltă a cristaliților în formă de mici benzi. Potrivit cu Hess [122] periodicitatea în direcția lungimii se extinde și peste microfibrilele, care constă din mai multe funii de cristaliți și care au o lățime de circa 250 Å (efectul Trommsdorf) astfel încît domeniile amorfe sînt ordonate în forme de strat perpendicular de fibră.

În ultimul timp Ruck [124] a propus un nou model de fibră (modelul cablu) la care, celuloza trece de la exterior spre interior în direcția unei ordonări continue mai bune, în sensul paracristalelor lui Hoseman. Toate celulozele ar trebui să prezinte aproximativ același grad de cristalizare circa 40%. Concepții asemănătoare au prezentat și alți autori [125]. De asemenea s-a subliniat, că majoritatea părții cristaline se găsește la suprafața cristaliților, potrivit acestor concepții nu se produce o reticulare a funiilor de cristaliți situate una lîngă cealaltă prin lanțuri de celuloză.

IX.2.7. Elemente constructive mai înalte

Elementele discutate pînă în prezent și anume, cristaliții și domeniile intermediare amorfe, se reunesc în elemente constructive mai înalte, despre care nu există încă o claritate deplină. Felul îmbinării lor se denumește textură, iar la structurile crescute, textură de creștere [103]. În caz că toți cristaliții sînt dispuși cu axul longitudinal paralel față de fibră, atunci vom vorbi de o textură de fibră, astfel cum se găsește în fibrele de celuloză. În caz că în plus sînt fixate și celelalte — două axe, se ajunge la o orien-

tare mai înaltă, astfel cum de exemplu a fost dovedită la pereții celulelor de alge și după cum se presupune că există la straturile concentrice ale celulozei, din care sînt formate fibrele. În caz că cristaliții sînt răspîndiți neregulat cu cercurile lor longitudinale într-un plan, se vorbește de textură de fibre inelară, care este obținută adesea prin presarea probelor de celuloză neorientată. În caz că într-un plan sînt două axe, se vorbește de o textură de folie care se găsește în unii pereți de celule, precum și în celofan. În caz că cristaliții se rotește în spirală, sub un anumit unghi, în jurul axului longitudinal, se vorbește de o textură de fibră spirală, care se întîlnește de asemenea deseori la fibre, fiind caracterizată prin unghiul spiralei (unghiul dintre axul longitudinal al cristaliților și axul fibrei). Pentru texture de fibră inelară unghiul spiralei este de 90° , iar pentru texture de fibră 0° .

Panglica de cristaliți denumită și panglica de sticlă sau fibrilă elementară, constă dintr-o serie de domenii cristaline și amorfe asemănătoare cu un lanț de perle. În plus, potrivit cu concepțiile lui Ruck, această serie de domenii, trebuie să fie înfășurată de un strat de coajă, care spre exterior devine tot mai puțin ordonat. Se consideră că se obține astfel o structură destul de rigidă, la care cea mai mică rază de îndoire trebuie să fie de circa 700 \AA . Meyer și Van der Wyk sînt de părere că funia de cristaliți se compune numai din molecule filiforme reunite, mai mult sau mai puțin paralele, cu care ocazie gradele de ordonare de diferite calități trec continuu unul într-altul. Treiber ca un compromis între concepțiile existente actualmente, propune un model care reprezintă schematic construcția unei panglici de cristaliți. Trebuie însă atrasă atenția, că prezența unor lanțuri de legătură între funiile de cristaliți învecinate, nu este admisă de toți cercetătorii.

Se indică adesea că diametrul funiei de cristaliți este de 35 \AA . Bartunek [126] indică valori de circa $60\text{--}80 \text{ \AA}$. Pentru lungimea funiei se indică $(2\text{--}5) \cdot 10^{-6} \text{ m}$.

Cu toate că la microscopul electronic, după defibrarea celulozei au fost găsite panglici cu aceste dimensiuni, nu este încă dovedit cu siguranță, că funia de cristaliți reprezintă într-adevăr un element structural natural. Există adesea concepția, că imaginea obținută la microscopul electronic care arată structuri de aceste dimensiuni în realitate, nu arată decît produși de descompunere. Totuși Rånby este de părere, că funia de cristaliți cu un diametru pînă la circa $100 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ reprezintă singurul element structural adevărat.

Mai multe funii de cristaliți se reunesc într-o așa-numită microfibră, dar potrivit cu Bartunek, ca treaptă intermediară ar trebui să mai existe încă o așa-numită fibrilă de bază. În ultimul timp se discută și ipoteza că microfibrilele posedă o secțiune în formă de bandă. De asemenea și în ceea ce privește microfibra, discuțiile despre construcția și dimensiunile ei în nici un caz nu sînt terminate, după cum nu există concepții uniforme nici în ceea ce privește modul de denumire al acestor elemente structurale.

Astfel, în ultimul timp s-a emis părerea că microfibrele ar fi identice cu panglica de cristaliți.

Indicațiile despre numărul funiilor de cristaliți, care se reunesc într-o microfibrilă variază în limite largi. În timp ce în genere se vorbește de un fascicul de 100 funii de cristaliți, potrivit cu Mühlethaler [127] microfibrila nu constă decât din circa 40 funii de cristaliți. În mod corespunzător variază și indicațiile despre dimensiunile laterale ale microfibrilelor. Numai Frey-Wyssling și colaboratori [128] sînt de părere că dimensiunile laterale ale microfibrilelor trebuie să fie relativ unitare, independent de proveniența lor. Bartunek [129] presupune că microfibrilele au un diametru de $(200 \div 800) 10^{-10}$ m, Jayme și Koburg [130] au constatat la microscopul electronic că lățimea microfibrilelor este de $(90 \div 210) 10^{-10}$ m, la lemnele de foioase și de $(210 \div 290) 10^{-10}$ m la lemnul de conifere. Conform cercetărilor lui Preston precum și ale lui Jayme, lățimea microfibrilelor nu depinde numai de plantele din care provin, dar și de poziția lor în pereții celulei. Astfel, Spycher [131] a constatat la pereții secundari ai lui *Phaseolus multiflorus* că microfibrilele devin mai late de la exterior spre interiorul peretelui celulei. Celulele de cambiu, în general, prezintă microfibrile mai subțiri, decât celelalte tipuri de celule vegetale.

În legătură cu lungimea microfibrilelor cunoștințele noastre sînt limitate, Jayme indică pentru lemnul de foioase și conifere o lungime de peste $(1 \div 2) 10^{-6}$ m. La cercetările cu microscopul electronic au rezultat însă valori pînă la 10×10^{-6} m, însă la această metodă capetele microfibrilelor sînt foarte greu de identificat în mod sigur.

Potrivit lui Jayme și Hunger [132] microfibrilele prezintă de asemenea o tendință puternică spre asociere.

După cum funiile de cristaliți se reunesc în fascicule formînd microfibrile, tot astfel și microfibrilele se reunesc în unități mai mari, care sînt denumite fibrile. Acestea pot fi făcute vizibile, de exemplu după gonflare la microscop, potrivit lui Bartunek [129] diametrul lor este de $(1\,000 - 3\,000) \times 10^{-10}$ m. Aceste fibrile reunite în lamele, construiesc strat după strat celuloza. Totuși nici în acest caz nu este perfect clar, la fel în cazul fibrilelor, dacă avem de a face cu elemente constructive naturale sau cu o imagine înșelătoare datorită microscopului.

Este de remarcat că aceste fibrile, drept rezultat al unor anumite acțiuni, pot să se descompună sub formă de felii, în așa-numiții dermatosomi, cu dimensiuni de $(0,25 - 0,15) \times 10^{-6}$ m. Grosimea lor $0,25 \times 10^{-6}$ m corespunde cu locurile mai slabe, care potrivit lui Bartunek, există în funia de cristaliți cu această periodicitate și care dealtfel corespund aproximativ cu locurile slabe ale lui Schultz și Husemann. La microscopul electronic la elementele fibrilare se observă și locuri de îndoire (decalări și suprafețe de alunecare). Totuși nu este deloc clar, dacă acestea într-adevăr reprezintă suprafețe de alunecare ale rețelei celulozei. Ele pot să fie însă și prilej pentru formarea de locuri slabe [133].

IX.2.8. *Sisteme de spații goale, densitatea și suprafața lor interioară*

Toate elementele structurale mai înalte amintite, datorită construcției lor din elemente mici, posedă sisteme de spații goale în formă de canale și fante, care străbat fibra în direcția longitudinală și transversală. Aceste sisteme de spații goale au cea mai mare importanță pentru capacitatea de reacție a celulozei, deoarece de mărimea lor depinde dacă o moleculă care atacă chimic, poate să ajungă prin difuzie la un loc capabil de reacție. În consecință, spațiile goale determină accesibilitatea celulozei. Ele determină însă și capacitatea lor de eliminare. Prin aceasta se înțelege posibilitatea ca produșii de reacție formați să fie eliminați din celulă și astfel să permită continuarea reacției. Aceste corelații au fost discutate în special de Bartunek [129] care a încercat să obțină o relație între mărimea acestor spații goale și umplerea spațiului de către hidrații leșiilor alcaline.

Din determinările de densitate s-a calculat că în cazul celulozei native, substanța fibrei conține un volum de 3,5% spații goale, la celuloza regenerată au fost constatate valori de 3,6% [134]. Dar din puterea de difuzie a măsurărilor roentghenografice sub unghi mic, se obțin numai valori de 0,78% [121]. Însă această discrepanță poate fi explicată prin faptul, că cu ajutorul metodei roentghen nu se determină decât spațiile goale de dimensiuni coloidale.

De asemenea, s-a încercat să se determine dimensiunile unui sistem de spații goale, în formă de rețea de canale atât roentghenografic, cât și cu microscopul electronic. Potrivit acestor cercetări, fantele dintre funiile de cristaliți sînt de circa $10 \cdot 10^{-10}$ m. Thode, Swanson și Becher [135] apreciază că diametrul lor este de 32 pînă la 44 Å. Între fibrile, canalele ar trebui să fie late de circa 50—130 Å. În domeniile amorfe au fost stabilite fante de circa 2—5 Å. În genere sistemul de spații goale este mai important la celuloza nativă, decît la celulozele regenerate. Totuși din puterea de difracție stabilită roentghenografic, se constată că la celulozele regenerate spațiile goale cu dimensiuni coloidale sînt mai frecvente.

Sistemul de spații goale trebuie făcut responsabil și pentru faptul că la determinarea densității au fost constatate valori diferite, nu numai la fibrele luate separat, dar aceste valori diferă la aceeași fibră, potrivit cu agentul de îmbibare utilizat. Aceasta în genere se explică prin faptul că moleculele lichidelor organice sînt prea mari pentru a putea pătrunde și umple toți porii și canalele fine ale sistemului de spații goale din celuloză, așa cum este posibil la heliu. Potrivit cu dimensiunile sistemului de pori, pot rămîne incluse astfel, cantități mai mici sau mai mari de aer în preparatul de celuloză, ceea ce apoi are drept rezultat valori diferite pentru densitate.

Spre deosebire de apă, heliul este capabil să pătrundă și să umple complet sistemul de spații goale. Totuși Hermans consideră că heliul nu este adecvat pentru determinări de densitate, deoarece el poate fi considerat ca parțial solubil în celuloză și deci poate să falsifice valorile densității [136].

Densitatea determinată în apă este considerată adesea ca fiind prea mare și s-a presupus că apa, datorită tensiunii superficiale a celulozei, suferă o compresie în pori.

TABELUL IX.4

Densități determinate roentghenografic

Preparatul	Densitatea	Autorul
Celuloză I	1,630	Kiessig Meyer și Misch, Hermans
	1,590—1,592	
Celuloză II	1,600	Kiessig Treiber Kast
	1,607—1,615	
	1,608	

Roentghenografic, au fost determinate densitățile reunite în tabelul IX.4.

S-a încercat, de asemenea prin metode roentghenografice să se determine în mod separat densitatea domeniilor amorfe din celuloza nativă. Astfel, Steurer a obținut valori de 1,482—1,489; Kast a determinat o densitate de 1,471. Potrivit cu concepțiile dezvoltate în legătură cu domeniile amorfe, densitățile mai joase constatate pentru aceste domenii, de-

vin de înțeles. La fel de ușor de înțeles este observația lui Bredée potrivit căruia, densitățile cresc la fibrele de mătase viscoză normală, pe măsură ce se majorează gradul de etirare la filat. Acesta este un rezultat al reunirii mai strânse a cristaliților în fibră. La trei grade de etirare diferite, care se măresc succesiv, Bredée a constatat următoarele densități: 1,513—1,519—1,522.

Densitatea de $1,630 \pm 1\%$ determinată roentghenografic de Kiessig [137], corespunde cu valoarea calculată de Schieffer și Kropf [138], din distanța lanțurilor de molecule în cristaliți. În consecință, această valoare poate fi considerată ca „densitatea adevărată” a celulozei, în timp ce celelalte valori indicate trebuie denumite „densități aparente”. Ele sînt deci, potrivit celor arătate mai sus, dependente de o serie de factori și anume de procentul total al volumului de spații goale conținut de o fibră, de dimensiunile canalelor și fantelor care formează sistemul de spații goale și în sfîrșit de natura agentului de îmbibare, care potrivit cu mărimea moleculei lui și cu capacitatea sa de gonflare, poate să pătrundă în toate, sau numai o parte, din canale și fante. Astfel devine de înțeles, că valorile densității pot să fie influențate de cantitatea de substanță cristalină și amorfă conținută de fibră și deci valoarea densității permite invers, tragera de concluzii despre conținutul de substanță cristalină al unei fibre. Astfel de calcule au fost executate de exemplu de Tyler și Wooding [139].

În legătură cu aceasta mai trebuie enunțată noțiunea de „densitate de împachetare” care joacă un rol, în special la descrierea structurii fibrelor

de celuloză regenerată. Această noțiune greu de definit, exprimă întreaga împărțire în domenii cristaline și amorse, precum și dimensiunile lor, pe de o parte și întregul volum de spații goale și dimensiunile lui, pe de altă parte. Nu este cunoscută încă metoda pentru a determina în oarecare măsură, în special repartitia mărimilor la sistemul de spații goale. Aceasta ar fi însă foarte necesar deoarece în ultimul timp, începe să fie admisă concepția, că această caracteristică ar putea da indicații asupra calității unei fibre.

Sistemul de spații goale determină în sfârșit suprafața interioară activă a unui preparat de celuloză și în consecință este din nou de cea mai mare importanță pentru capacitatea de reacție. Potrivit cercetărilor lui Grotjahn și Hess [140], suprafața interioară poate să varieze în limite foarte largi, la diferitele preparate de celuloze, aproximativ între 0,3 și 300 m²/g. Ultima valoare este o limită, care poate fi apreciată din dimensiunile fibrelor de bază. Ruck [141], cu ajutorul absorbției radiațiilor X, a constatat valori între 125 și 302 m²/g.

La celulozele uscate pentru viscoză au fost determinate pentru suprafața interioară valori de 1,2—1,8 m²/g, prin acțiuni mecanice aceste valori pot fi mărite considerabil. Astfel, la o celuloză după tratarea într-o moară pendulară s-a determinat o suprafață interioară de peste 200 m²/g. Eliminarea apei de către lichide organice hidrofuge, de exemplu butanol, provoacă de asemenea o creștere a suprafeței interioare, care potrivit lui Gortjahn și Hess este de 2, pînă la 3 ori, în unele cazuri chiar de 10 ori mai mare. Unele valori pentru suprafața internă a diverselor celuloze se dau în tabelul IX.5.

TABELUL IX.5

Suprafața interioară a unor celuloze

Celuloza	Suprafața interioară m ² /g
Linters de bumbac	1,8
Celuloză	1,3—1,5
Mătase normală	0,6
Mătase filată cu etirare normală	0,3

În schimb, uscarea provoacă o reducere a suprafeței în special deoarece cu această ocazie se produce o cornificare superficială [142, 144]. În consecință, suprauscarea celulozei la fabricile de celuloză, are un efect foarte defavorabil asupra comportării ei la fabricația viscozei. Faptul că, la celulozele umede, care nu au fost uscate fiind trecute direct de la fabricarea de celuloză în instalația de alcalinizare nu se constată, după cum ar fi de așteptat, cea mai mare capacitate de reacție, se datorează probabil, potrivit lui Dörr [145], greutateilor întâmpinate de difuzia hidroxidului de sodiu în celuloze puternic gonflate și în fixarea unor stadii intermediare neoptime.

Potrivit cercetărilor lui Ruck [141], mărimea suprafeței active poate fi determinată în mare măsură și prin tratamente care au drept rezultat o creștere a părții cristaline, ca de exemplu gonflarea și degonflarea repetată.

IX.2.9. Supratexturile unor celuloze

După cum se cunoaște celulele fibrelor celulozice naturale prezintă totdeauna trei elemente principale: peretele primar, peretele secundar, și spațiul gol interior, denumit lumen. Principial toate celulele fibrelor sunt construite în mod asemănător adică fibrilele înconjoară lumenul în formă de spirale, cu unghi de creștere mare, formînd lamele. S-a exprimat presupunerea, că aceste lamele ar putea să reprezinte inele zilnice de creștere. Multe lamele formează peretele secundar, care adesea constă din trei straturi și care la exterior mai este înconjurat încă o dată de fibrile care formează o spirală plată aproximativ în același mod, asemănător unui cablu înfășurat cu izolație. În special, pentru lamelele de trecere, se presupune existența unor spirale încrucișate. Către lumen se găsește adesea un strat cu striuri, care reprezintă peretele terțiar. Aceste texturi spirale, caracteristice pentru celulele fibrelor și care, potrivit cu unii autori, se încrucișează între ele la fiecare strat individual, sunt desigur responsabile pentru calitățile deosebite de rezistență, ale fibrelor naturale. Asemenea texturi de exemplu produc probabil rezistența relativ mare a fibrelor de bumbac la umed. Făcînd abstracție de unghiul de creștere al fibrelor, dispus în spirală care este valabil și pentru cristaliții și lanțurile de molecule, avem încă puține cunoștințe despre modul cum sunt dispuși cristaliții în sine. Unii cercetători presupun, că planurile de foiță se situează tangențial față de axul fibrei și paralel față de peretele celulei [100]. Se cunosc de asemenea puține amănunte despre modul de formare al acestor texturi de creștere. Dolmetsch [146] vorbește în cazul fibrilelor de creștere dirijată la vîrf. Încercările lui Thiele [147] indică calea prin care difuzia în sensuri opuse a polielectroliților, poate forma o stare ordonată. În peretele primar, fibrilele sunt în oarecare măsură mascate, în peretele secundar ele sunt paralele, dar aproape „crescute una într-alta”. Gradul de polimerizare este probabil în peretele primar de 1 000—2 000 și cristalinitatea reprezintă la acest perete 40—50%. În peretele secundar celuloza posedă un grad de polimerizare de 3 000—5 000 și un grad de cristalizare de 70% [129].

Menționăm că în pereții celulelor la diferite alge (*Valonia*, *Fucus*, *Cladophora*, *Halycistis*) cristalele sunt situate cu planurile de forță paralel față de peretele celulei. În plus, cristaliții a două membrane situate una peste alta, se încrucișează cu axele lor longitudinale, formînd un unghi de 70—80°. În consecință, acum există o textură reticulară. Prin orientarea mai înaltă a suprafeței foilor se asigură o rezistență maximă pereților celulelor.

Condiții asemănătoare, în primul rînd în ceea ce privește orientarea foilor paralel față de suprafața celulei, se constată și la tunicate și la celuloza bacteriilor [103].

La celulozele regenerate supratexturile sînt mult mai simple, deoarece lipsesc aproape toate elementele structurale mai înalte descrise mai sus,

cu toate că după descompunerea celulozei regenerate se constată la microscopul electronic, elemente care corespund oarecum funiilor de cristaliți (Rånby, Ribí, Frey-Wyssling). În special, la fibrele supraetirate polinozice și Fortisan se observă elemente fibrilare cu lățimea de circa 200×10^{-10} m care după hidroliză devin de 50—100 10^{-10} m. Constatări asemănătoare au fost făcute la unele folii. În schimb, la celuloza regenerată neetirată, aproape că nu apar structuri fibrilare [118].

După cum este ușor de înțeles, lipsește complet și textura spirală și nu putem discuta decât poziția cristaliților. Totuși sistemul de spații goale este și în acest caz important (3,5% din care 0,78% are dimensiuni coloidale).

La folii (celofan) cristaliții sînt adesea dispuși cu planurile lor de foiță, paralel față de suprafața foliei. În caz că s-a lucrat cu etirare, se constată de asemenea o anumită orientare a axurilor longitudinale în direcția de etirare [119]. La fibrele regenerate este importantă în primul rînd îndreptarea axurilor longitudinale a cristaliților în direcția de alungire, ceea ce se numește prescurtat orientare. În ultimul timp s-a acordat de asemenea atenție orientării planului de foiță (efectul de foiță) care la o fibră de calitate bună nu trebuie să existe.

Pentru majoritatea fibrelor din celuloză regenerată tip viscoză, este în plus caracteristic, că structura lor nu este unitară în întreaga secțiune, astfel încît din acest punct de vedere există atît diferențe de densitate, cît și de orientare. În genere se admite, că densitatea este mai mare la un strat situat înspre periferia fibrei, decât în interiorul fibrei, însă cercetările efectuate în ultimul timp nu confirmă această concepție. Potrivit cu metode de filat utilizate între stratul exterior și stratul interior se produce o linie de demarcație mai mult sau mai puțin clar conturată. În acest caz se vorbește de mantaua (skin) și sîmburele (core) unei fibre. Acestea pot fi făcute vizibile în mod clar, printre altele cu ajutorul anumitor metode de colorare. În ultimul timp s-a mai vorbit adesea și de o cuticulă subțire, care închide mantaua fibrei spre exterior și care nu apare în evidență, decât atunci cînd fibra a fost filată într-o baie cu conținut de zinc. În stratul de manta orientarea elementelor, din care este construită fibra, în direcția axului fibrei, este mai bună (pînă la 30%) decât în stratul de sîmbure, iar capacitatea de gonflare cu pînă la 40% mai mică. Formarea acestor diferențe de structură depinde în cea mai mare măsură de condițiile în care se execută filarea. Fibrele produse după metoda cuproamoniacală și după metoda de filat în pîlnie, sînt construite în mod diferit. La aceste fibre se constată o omogenitate mult mai mare în întreaga secțiune a fibrei. Spre deosebire de fibrele de viscoză, la fibrele cuproamoniacale în straturile exterioare orientarea este cu circa 5% mai mică decât în interiorul fibrei.

O omogenitate foarte mare în cadrul secțiunii fibrei se constată la unele din tipurile de fibre viscoză moderne ca de exemplu la fibrele polinozice, la tipurile de celofibră pentru covoare filate în băi de coagulare curate, precum și la tipurile supercord de calitate superioară.

Întrebarea dacă elementele structurale ale fibrelor de celuloză regenerată sînt o expresie a ordonării lor, sau ele nu provin decît de la resturi native incomplet dispersate (persistența structurilor native), nu a fost încă lămurită definitiv, în cazul soluțiilor tehnice. Avem totuși impresia, că majoritatea observațiilor demne de încredere sînt în favoarea concepției, că se produce o dizolvare completă sau aproape completă și o formare din nou a structurilor în fibre de celuloză regenerată.

IX.3. Influența structurii macromoleculare a celulozei asupra modului ei de reacție

Pentru înțelegerea proceselor tratate în capitolele următoare este oportun să se prezinte cîteva scurte expuneri generale despre modul de reacție al fibrei de celuloză și în special despre comportarea acesteia față de apă și aburi.

După cum se cunoaște, celuloza cuprinde structuri diferite și anume alături de structuri bine ordonate (cristalite, miceli, sfere ordonate) și structuri mai puțin ordonate (domenii amorfe). La aceste stări de structuri diferite nu este vorba despre faze strict limitate, fapt pentru care celuloza ar putea fi privită ca un sistem de structură binară, că între cele două cazuri extreme trebuie să se accepte trecerea continuă de la o fază la alta. Celuloza este deci considerată ca un sistem polifazic. Pentru înțelegerea mai ușoară a reacțiilor celulozei se admite considerarea simplificată a unui sistem de două faze.

Se înțelege că cele două faze se comportă în general diferit, are loc deci un fel de reacție heterogenă. Dacă ambele faze pot lua parte la reacție, atunci aceasta se desfășoară diferențiat deosebindu-se în esență prin viteza inițială, precum și prin gradul de schimbare al locului. Este de remarcat că reacțiile heterogene joacă în capitolele următoare rolul principal în procesele prezentate.

Se deosebesc mai multe feluri de reacții care au loc în sistem heterogen, sînt posibile reacții la care iau parte numai anumite părți ale celulozei ca de exemplu cele din domeniul amorf. Înseamnă că în acest caz iau parte la reacție numai anumite locuri, aceste reacții au loc deci în funcție de poziții și se vorbește deci de reacții „topochimice“. Între acestea există un caz excepțional, cînd sînt prinse pe lîngă domeniile amorfe și suprafața cristalitelor, respectiv miceli. Atunci este vorba de o reacție de suprafață micelară, acest fel de reacție se mai numește „heterogen-micelară“.

La aceste două feluri de reacții se menține structura macromoleculară de fibre și nu se schimbă nici roentghenograma. O reacție heterogenă poate însă să aibă loc în așa fel încît treptat toată celuloza reacționează, deci ambele faze iau parte la reacții și în acest caz este vorba de o reacție „permitoidă“.

Un alt aspect al reacției permitoide este acela că nu lanțurile celulozei funcționează ca unități de reacție ci formații bidimensionale ca de exemplu

planuri-plasă. Acest mod de desfășurare se numește „reacție în rețea stratificată“.

În sfârșit mai sînt de menționat reacțiile topochemice în care intervine o stagnare dacă locul accesibil pentru reacție a fost ocupat. Se poate întîmpla că la analiza unui produs de transformare a celulozei să rezulte o combinație chimică.

Acesta este cazul cînd celuloza intră în reacție în forma dizolvată sau cînd ea, adică cristalitele, prin umflare sînt atît de dilatate că reacția poate avea loc la ambele faze în același fel. În chimia celulozei printre denumirile întrebuintate adesea sînt și noțiunile „intermicelar“ și „intramicelar“. După cum reiese chiar din cuvîntul intermicelar acestea sînt reacții care se desfășoară numai între cristalite (micele) deci numai în regiunile amorfe. Reacții intramicelare se desfășoară și în interiorul cristalitelor (micele) și transformă ca atare structura reticulară a celulelor.

În general, se poate spune că domeniile amorfe sînt în mare măsură mai capabile de reacții decît cele cristaline reacțiile desfășurîndu-se deci mai repede, astfel reacțiile pot să se limiteze la domeniile amorfe. Prin influențarea mijloacelor de umflare, domeniile amorfe pot prelua o stare care poate fi asemănătoare aceleia unei soluții prin faptul că lanțurile devenite libere prin umflare, din domeniile amorfe sau din cristalite, se pot mișca libere. S-a arătat că forma sistemului spațial este de mare importanță pentru comportarea celulozei la reacții chimice și anume ea prezintă căile de transport pentru agentul de reacție. Dacă se aduce un preparat de celuloză în soluția unui agent de reacție, se vor umple mai întîi spațiile libere capilare interfilare cu acest agent. Reacțiile care se desfășoară sînt în primul rînd influențate de viteza cu care aceste lichide difuzează în sistemul spațial cu goluri [148]. Reacționabilitatea va fi influențată și de antecedentele materialului de celuloză întrebuintat întrucît acesta poate influența formarea sistemului de pori.

S-a arătat în capitolele anterioare cum prin tratamente preliminare se poate da forma sistemului spațial cu goluri și prin aceasta se poate schimba capacitatea de difuziune pentru lichidele de reacție. În legătură cu acestea, este de amintit faptul că celulozele se pot comporta destul de diferit în ceea ce privește reactivitatea lor. S-a stabilit de către Ward [149] că în general o descreștere a gradului de cristalinitate și o capacitate crescîndă de legare a apei merg paralel cu creșterea reactivității. Dar de fapt, prin structura sistemului spațial cu goluri, nu a fost pînă acum posibil ca pe bază de cercetări fizice să se prevadă comportarea unui preparat de celuloză la reacții chimice [94]. Se mai adaugă că sprijiniri exterioare și depozitări de substanțe mai mult sau mai puțin hidrofobe pot împiedica pătrunderea lichidelor. Este important pentru reacția și tensiunea suprafeței limitrofe față de lichidul întrebuintat la reacție ; se accelerează mersul reacției dacă se micșorează tensiunea suprafeței limitrofe a agentului de reacție. Cu

altă ocazie, se va arăta cum se uzează de aceasta la fabricarea mătăsii viscoză și a celofibrei [150]. Deoarece însă lichidele acționează și în jet, o umezire și o udare prea rapidă a preparatelor de celuloză poate să reacționeze ca o piedică printr-o umflare a canalelor capilare care se îngustează și deci îngreuiază difuzia în continuare.

După umplerea canalelor interfibrilare capilare, mijlocul de reacție poate apoi să pătrundă în sistemul de spațiu cu goluri al domeniului amorf și paracristalin. Pătrunderea în domeniul cristalin înaintea în special în direcția axială lucru prin care se dilată succesiv într-atât încât devine complet accesibil și poate să reacționeze permutoid ca o structură solidă formată din catene. Reacția celulozei este deci foarte complicată și este necesară o cercetare minuțioasă, pentru a se obține o privire cu totul clară a felului de reacții analizate.

IX.3.1. Comportarea celulozei față de apă

Celuloza ca polialcool posedă o afinitate clară față de apă. O parte din solubilitatea în apă este înlăturată prin legarea reciprocă a grupei hidroxil prin punți de hidrogen [151]. După cele arătate mai înainte, toate preparatele de celuloză se deosebesc între ele în ceea ce privește reținerea apei atât prin construcția lor macromoleculară cât și prin mărimea părții cristaline și amorse și în fine, prin

TABELUL IX.6

Reținerea de apă de către diferite celuloze (după Koblitz și Kressing)

Felul fibrei	Admisia de apă [Indice de umflare], %
Bumbac	49,9
Celuloză linters	59,4
Fir textil	118,5
Fire cord	90,2
Supercord I	70,7
Supercord II	42,7

densitatea, cât și prin compactitatea structurii. Este de la sine înțeles că preparatele de celuloză rețin cantități diferite de apă (tabelul IX.6).

Tabelul IX.6 arată că diferența între acceptarea de apă de către o fibră naturală (bumbac) și o fibră regenerată (viscoză) este considerabilă, mătasea textilă primind mai mult decât cantita-

tea dublă față de bumbac. Celofibra fabricată din linters primește cu circa 10% mai multă apă decât bumbacul; se poate deduce de aici că operațiile pentru curățirea și fierberea lintersului au ridicat receptivitatea pentru apă cu o anumită valoare. Tipurile de celuloze pentru cord și supercord se plasează în ceea ce privește capacitatea de reținere a apei, între fibra nativă și cea regenerată.

Absorbția de apă se desfășoară la preparate pure de celuloză extraordinar de repede, ea putând să atingă în mai puțin de 10 secunde valoarea

maximă. După cum au arătat Mann și Morton [148] viteza de primire a apei este proporțională cu rădăcina pătrată a timpului de umezire. În figura IX.1 sînt indicate cîteva exemple de absorbție a apei de către fibrele regenerare la 20 °C, în funcție de timp.

Absorbția de apă este accelerată, după cum rezultă din tabelul IX.7 de temperatura mai ridicată. Cantitatea de apă din contra, se micșorează la ridicarea temperaturii.

Faptul că capacitatea de legare a apei nu se datorește grupelor hidroxilice ale celulozei legate prin punți de hidrogen sau de altă natură, reiese clar din cercetările lui Sheppard [153].

Diferențele ce apar prin primirea de apă a fibrelor regenerare de celuloză și pentru care tabelul IX.6 prezintă cîteva exemple, ar putea fi fondate după părerea lui P. H. Hermans [136] precum și a lui Howsmon [154] în general prin diferențele în conformația și raportul de mărime al părților cristaline și necristaline, precum și de sistemul spațial cu goluri al fibrelor ce reies din diferitele condiții de coagulare întrebuintate la filare. Este deci ușor de prevăzut că o fibră cu domenii mici, orînduite și neorînduite poate primi mai puțină apă ca urmare a multiplelor locuri de înnodare intermoleculare și posibilități reduse de destindere, decît o fibră cu domenii mari orînduite și neorînduite. În continuare, se pot ivi diferențe în acceptarea apei deoarece domeniile amorfe neordonate pot singure dispune de o cantitate diferită de gupe hidroxil libere pentru legarea apei.

Așa cum preparate diferite de celuloză pot primi cantități diferite de apă, necesită și pentru uscare durate corespunzătoare diferite pentru a pierde apa reținută. În timp ce de exemplu bumbacul necesită 100 de minute pentru uscare, la aceleași condiții de uscare o fibră regenerată de viscoză normală necesită circa 240 minute.

Apa liberă și legată. Apa preluată de celuloză se compune din două părți, o parte care se găsește în spațiul liber capilar și care corespunzător se poate numi apă capilară și o parte din grupele de hidroxil libere ale celulozei legate cu apa solvită și care de aceea este exprimată ca apă legată.

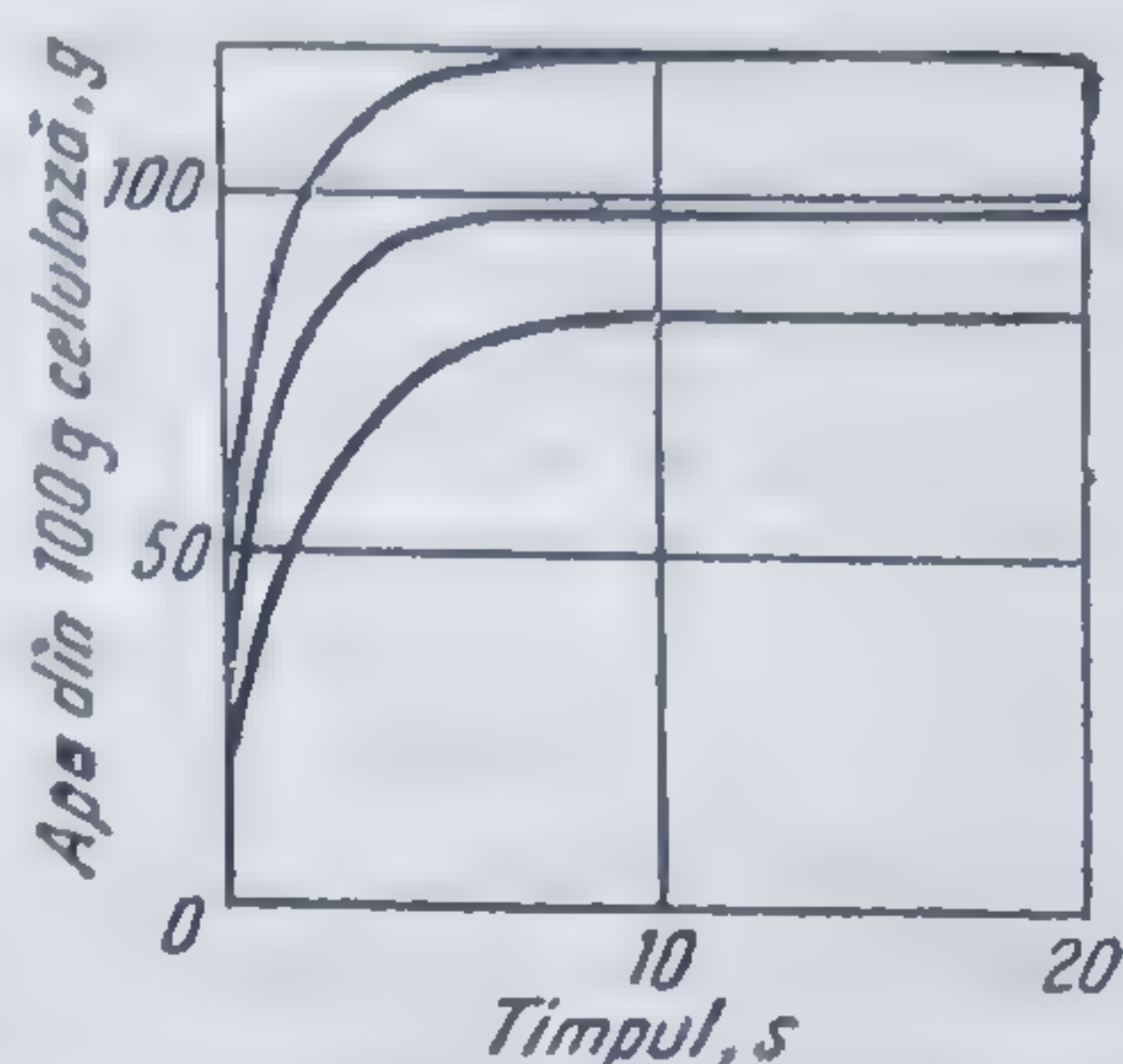


Fig. IX.1. Absorbția de apă a trei mostre din fire de mătase tip viscoză, funcție de timp [148].

TABELUL IX.7

Influența temperaturii asupra vitezei de acceptare a apei

Felul fibrei	Temperatura °C	Timpul pentru primirea jumătății din cantitatea de apă, s
Mătase I	0	1,7
	20	0,7
	40	0,25
Mătase II	0	3,0
	20	1,0
	40	0,6
Mătase III	0	3,3
	20	1,2
	40	0,6

După cercetările lui Stamm [155] celuloza poate lega pînă la 7 straturi moleculare de apă. Cum preparatele de celuloză regenerate, mercerizate sau pe altă cale posedă mai multe grupe de hidroxil, este de înțeles că pot realiza o valoare mai mare de apă legată, decît celuloza nativă.

Apa nesolubilă. Partea de apă care este legată de celuloză arată în diferite privințe o altă comportare decît apa liberă așa că la răcirea celulozei la temperaturi joase, nu îngheață [156]. Apoi posedă o mică capacitate de solubilitate pentru săruri și alte materii solubile decît apa capilară nelegată liberă. Pe baza acestei comportări diferențiate se poate determina cantitatea de apă legată, considerată ca apă nesolubilă.

Apa din regiunile cristaline. În timp ce celuloza nativă poate reține apa numai în sistemul spațial cu goluri, precum și în domeniile cu structură amorfă și pe suprafața micelilor, și ca urmare nu se modifică roentghenograma, celuloza regenerată prezintă după reținerea apei o mărire a distanței reticulare A_0 și o intensificare a reflexelor 002 și 101 ale roentghenogramei. Aceasta înseamnă că a avut loc o mărire a rețelei cristaline în planul 101 de la $7,33 \times 10^{-10}$ m la $7,73 \times 10^{-10}$ m.

Hidrați de celuloză. Prin acumularea de molecule de apă la grupele hidroxil, se formează hidrații de celuloză [157, 158]. S-au făcut multe încercări de a se stabili prin cercetări roentghenografice, compoziția stoechiometrică a acestor hidrați, dar părerile despre relațiile moleculare diferă mult una de alta. În timp ce Kratky și Treiber [159], precum și Legrand [160] sînt de părere că nu există hidrați de celuloză de anumită compoziție, P. H. Hermans descrie un hidrat de celuloză I cu $1/3$ pînă la $1/2$ molecule H_2O la 1 mol $C_6H_{10}O_5$ și un hidrat de celuloză II cu $1 \frac{1}{3}$ pînă la $1 \frac{1}{2}$ molecule H_2O pentru fiecare $C_6H_{10}O_5$. Kast și Schwartz [161] cred că ar fi putut dovedi la celuloza regenerată patru forme diferite de hidrați, de exemplu hidrați cu 0,8 ; 1,3 ; 1,8 și 2,8 molecule H_2O pentru fiecare mol de $C_6H_{10}O_5$. Howsmon este însă de părere că o cercetare roentghenografică a preparatelor de celuloză ce conțin apă nu permite calcularea anumitor rapoarte.

Un hidrat de celuloză cu totul caracteristic ia naștere, după Sakurada și Hutino, la descompunerea derivaților de celuloză la temperatură joasă.

În tabelul IX.8 sînt reunite de Koblitz și Kiessig [152] cantitățile de apă liberă și legată pentru diferite fibre de celuloză.

TABELUL IX.8

Apa liberă și legată, în diferite fibre celulozice [152]

Felul fibrei	Apa totală, %	Apă liberă (apă capilară), %	Apa legată	
			%	din care în partea cristalină %
Bumbac	49,9	35,0	14,9	—
Linters	59,4	47,5	11,9	—
Fir textil	118,5	92,7	25,8	3,7
Fir cord	90,2	60,2	30,0	3,7
Super cord I	64,1	38,4	25,7	3,7
Super cord II	42,7	16,6	26,1	3,7

Aici trebuie arătat că valorile calculate în tabel pentru apa legată, diferă mult de valorile mai vechi stabilite de Champetier și Tankard [162], însă se pare că pentru aceasta s-a găsit o explicație acceptabilă [152], care permite să se tragă concluzia că diferitele fibre regenerare se deosebesc în general prin mărimea, forma și conformația volumului lor de spațiu liber și că numărul de grupe accesibile pentru apă este aproape la fel de mare.

Primirea apei de către celuloză este legată de o variație de căldură pozitivă. La înmuierea completă a unui gram de celuloză, căldura dezvoltată revine după măsurători făcute de Rosenbohn [163] precum și de Katz [164] la bumbac nativ și ramie 10—11 cal/g. P. H. Hermans [165] constată la firul de viscoză valori de 22—24 cal/g și la celofibră valori de 12—14 cal/g. Aceste valori merg paralel cu cantitățile de apă legată reținută de către preparatele de celuloză. Variația căldurii este cauzată de formarea de hidrați, ceea ce se poate vedea mai clar dacă se măsoară variația căldurii preluată de la un surplus de celuloză de 1 g de apă. Cantitățile de căldură măsurate astfel sînt de aceeași ordine de mărime atît la fibre naturale cît și la fibre regenerare și anume circa 230 pînă la 240 cal pentru fiecare g de apă. Cu înmuierea crescîndă a celulozei, efectul de căldură se apropie asimptotic de zero.

De absorbția apei, este legată o mărire de volum a celulozei care este numită *umflare* sau *gonflare*. După cum s-a arătat, preparatele de celuloză primesc numai o anumită cantitate de apă, capacitatea lor de acceptare a apei este deci limitată și de aceea are loc numai o gonflare limitată.

Umflarea are loc prin faptul că apa care pătrunde în structura fibrelor are capacitatea de a disloca elementele de structură ale fibrei. Bartunek [166] explică acest fenomen printr-o dilatare spațială cauzată de moleculele asociate care se află în apă în forma contractată și de forțele grupelor hidroxil polarizate ale lanțurilor de celuloză. El se referă cu aceasta la teoria dezvoltată de Eucken [167] teorie de stare de ordine a moleculelor în apă asociate cîte două, patru și opt a căror fracție procentuală se schimbă cu temperatura și la care asociatele de două ar fi deosebit de active la gonflare. Tabelul IX.9 indică cîteva exemple de umflare în apă, determinate de mărirea transversală la diferite fibre de celuloză.

La umflare se produce o presiune considerabilă care este exprimată ca presiune de gonflare. La procesele de umflare se deosebesc *gonflarea reversibilă* și *nereversibilă*. Umflarea reversibilă are loc cînd preparatul de celuloză după îndepărtarea apei își reia din toate punctele de vedere însușirile sale inițiale. Însă agentul de gonflare, în condiții anumite, poate împinge în toate părțile într-atît elementele de structură încît punțile de hidrogen

TABELUL IX.9

Creșterea secțiunii transversale prin umflare. [168]	
Tipul de fibră	Creșterea secțiunii transversale, %
Linters	21
Mătase	65
Cord	50
Fortisan	22
Acetat de celuloză	8

intermoleculare se desface în parte. Grupele hidroxil devenite astfel libere după îndepărtarea apei nu se mai pot înmoda în totalitatea lor în forma inițială, în afară de aceasta s-a constatat că după îndepărtarea apei mai rămâne încă o mică cantitate de apă, circa 0,5% legată ca apa de hidratare. În acest caz nu mai are loc degonflarea. După cercetări făcute de Frey [169] aceasta se recunoaște și după o schimbare slabă a refracției duble. S-a arătat la examinarea roentghenografică că celuloza care a fost gonflată arată un grad mai mic de cristalinitate. Aceasta apare mai evident când se scoate apa din celuloză nu prin uscare ci prin evacuarea apei amestecate cu lichide organice [170].

Gonflarea repetată și degonflarea prin uscare la 100 °C precum și o uscare absolută sau o tratare cu vapori de apă saturați la temperaturi de circa 100 °C pot din contra duce la o mărire de locuri de conexiune deci la o ridicare a gradului de cristalinitate și deci la o reducere corespunzătoare a capacității de umflare [171]. În acest sens tabelul IX.10 indică câteva exemple de valori numerice [172].

TABELUL IX.10

Reducerea valorii de umflare printr-o umidificare și uscare repetată la 100 °C

Numărul tratamentelor	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Bumbac	55,8	44,7	42,0	40,4	39,6	—	—	—	—
Mătase cuproamoniacă	84,6	80,9	76,8	73,7	71,8	70,1	69,5	66,7	66,0

Este de remarcat aici că la aceste variații de gonflare, condițiile de uscare au o mare importanță în special timpul de uscare și conținutul de umiditate. La un conținut de umiditate în creștere a aerului de uscare, micșorarea valorii de gonflare devine mai mare. Dacă după gonflare apar alte însușiri ale materialului celulozic, atunci a avut loc un proces ireversibil de umflare. La aceasta trebuie însă remarcat că de exemplu la umidificare și uscare, contrar celor spuse mai sus, se exprimă ca proces de gonflare reversibilă și de obicei se consideră ca proces de gonflare ireversibilă numai schimbările remarcabile.

De un interes deosebit este *anizotropia umflării*. Prin aceasta se înțelege că schimbarea dimensiunilor determinată de gonflarea preparatelor celulozei variază în direcții diferite, așa încât se poate diferenția pe lângă o schimbare a secțiunii transversale și schimbări în lungime și lățime care nu corespund între ele [173, 174]. Aceasta este o consecință a orientării elementelor de construcție în interiorul fibrei. Dacă acestea sînt plasate exact pe direcția fibrei, atunci variațiile de mărimi ale elementelor de construcție determinate de gonflare se pot cumula numai în direcția perpendiculară pe axa fibrei. Totalitatea formației de fibră poate ca atare să crească în lățime. Dacă însă elementele de construcție ar fi din contra toate perpendiculare pe axa fibrei atunci gonflarea ar putea produce numai o alungire a fibrei.

intermoleculare se desfac în parte. Grupele hidroxil devenite astfel libere după îndepărtarea apei nu se mai pot înnodea în totalitatea lor în forma inițială, în afară de aceasta s-a constatat că după îndepărtarea apei mai rămâne încă o mică cantitate de apă, circa 0,5% legată ca apa de hidratare. În acest caz nu mai are loc degonflarea. După cercetări făcute de Frey [169] aceasta se recunoaște și după o schimbare slabă a refracției duble. S-a arătat la examinarea roentghenografică că celuloza care a fost gonflată arată un grad mai mic de cristalinitate. Aceasta apare mai evident când se scoate apa din celuloză nu prin uscare ci prin evacuarea apei amestecate cu lichide organice [170].

Gonflarea repetată și degonflarea prin uscare la 100 °C precum și o uscare absolută sau o tratare cu vapori de apă saturați la temperaturi de circa 100 °C pot din contra duce la o mărire de locuri de conexiune deci la o ridicare a gradului de cristalinitate și deci la o reducere corespunzătoare a capacității de umflare [171]. În acest sens tabelul IX.10 indică câteva exemple de valori numerice [172].

TABELUL IX.10

Reducerea valorii de umflare printr-o umidificare și uscare repetată la 100 °C

Numărul tratamentelor	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Bumbac	55,8	44,7	42,0	40,4	39,6	—	—	—	—
Mătase cuproamoniacă	84,6	80,9	76,8	73,7	71,8	70,1	69,5	66,7	66,0

Este de remarcat aici că la aceste variații de gonflare, condițiile de uscare au o mare importanță în special timpul de uscare și conținutul de umiditate. La un conținut de umiditate în creștere a aerului de uscare, micșorarea valorii de gonflare devine mai mare. Dacă după gonflare apar alte însușiri ale materialului celulozic, atunci a avut loc un proces ireversibil de umflare. La aceasta trebuie însă remarcat că de exemplu la umidificare și uscare, contrar celor spuse mai sus, se exprimă ca proces de gonflare reversibilă și de obicei se consideră ca proces de gonflare ireversibilă numai schimbările remarcabile.

De un interes deosebit este *anizotropia umflării*. Prin aceasta se înțelege că schimbarea dimensiunilor determinată de gonflarea preparatelor celulozei variază în direcții diferite, așa încât se poate diferenția pe lângă o schimbare a secțiunii transversale și schimbări în lungime și lățime care nu corespund între ele [173, 174]. Aceasta este o consecință a orientării elementelor de construcție în interiorul fibrei. Dacă acestea sînt plasate exact pe direcția fibrei, atunci variațiile de mărimi ale elementelor de construcție determinate de gonflare se pot cumula numai în direcția perpendiculară pe axa fibrei. Totalitatea formației de fibră poate ca atare să crească în lățime. Dacă însă elementele de construcție ar fi din contra toate perpendiculare pe axa fibrei atunci gonflarea ar putea produce numai o alungire a fibrei.

Cum însă elementele de construcție nu sînt orientate numai într-o singură direcție, direcția lor variind mai mult sau mai puțin de la direcția axei fibrei la care se mai adaugă la fibrele native și principiul de construcție ca de exemplu răsucirile în spirală și altele, este ușor de prevăzut că variațiile de direcție a unei fibre la gonflare pot lua toate valorile posibile.

La fibrele tip viscoză anizotropia de umflare depinde în mare măsură de procedeul de filat care poate influența mult gradul de orientare, însă volumul de gonflare rămîne același.

Prin construcția de volum se înțelege fenomenul prin care volumul total al unei fibre gonflate este mai mic decît suma volumelor fibrei și a apei reținute împreună. Dawidson [176] a găsit de exemplu la un bumbac care conține 0,32 g apă pe 1 g, o contractare de volum de $0,023 \text{ cm}^3$ pe 1 g de celuloză; la un fir de viscoză cu 0,45 g apă, contractarea volumului era de $0,025 \text{ cm}^3$ pe g. Din contractarea prezentată anterior privitor la determinarea densității fibrei de celuloză rezultă că se obțin valori mai mari după metoda scufundării dacă se întrebuintează apa ca mijloc de inhibare în loc de heliu sau o hidrocarbură. S-a tras concluzia că contractarea volumului se bazează pe o contracție a apei de gonflare pătrunsă în fibră.

Pe baza cifrelor prezentate mai sus pentru bumbac densitatea apei reținute ar trebui să fie de exemplu 2,60 deci mult superioară densității apei. O serie de observații sînt însă contrare acestor păreri. Așa de exemplu Filby și Maass [177] au făcut observații că densitatea constatată la preparate de celuloză cu conținut diferit de apă este diferită și anume se plasează la un conținut scăzut de apă al fibrei mai sus decît la un conținut ridicat de apă.

Astfel, se calculează densități diferite pentru apa reținută în celuloză în funcție de conținutul de apă din celuloză, după cum reiese din tabelul IX.11.

TABELUL IX.11

Contracția la reținerea apei în celuloză și densitatea apei de umflare calculată [176]

Apa reținută de fiecare gram de celuloză, g	Contracția fiecărui gram de celuloză, în cm^3	Densitatea apei reținute
0,0625	0,0370	2,45
0,1090	0,0367	1,50
0,1578	0,0333	1,26

Este însă foarte dificil să se găsească o explicație plauzibilă pentru faptul că densitatea apei poate avea diferite valori depinzînd de cantitatea de apă conținută în fibre. Ideea unei contracții a apei reținute se poate pune greu de acord cu teoria umflării a lui Bartuněk, expusă pe larg anterior. În sfîrșit Stamm și Seborg [178] au calculat că ar fi necesară o presiune de 11 000—14 000 at pentru a comprima apa la valorile care reies din datele de densitate. Chiar dacă se poate explica o oarecare contractare a apei de gonflare pe baza teoriei dipolilor după Frey-Wissling [179] prin formarea de grupări de molecule de apă la resturile de hidroxil libere ale celulozei, aceasta nu poate atinge valori așa de mari cum s-ar deduce din valorile de densitate constatate.

Cum însă elementele de construcție nu sînt orientate numai într-o singură direcție, direcția lor variînd mai mult sau mai puțin de la direcția axei fibrei la care se mai adaugă la fibrele native și principiul de construcție ca de exemplu răsucirile în spirală și altele, este ușor de prevăzut că variațiile de direcție a unei fibre la gonflare pot lua toate valorile posibile.

La firele tip viscoză anizotropia de umflare depinde în mare măsură de procedeul de filat care poate influența mult gradul de orientare, însă volumul de gonflare rămîne același.

Prin construcția de volum se înțelege fenomenul prin care volumul total al unei fibre gonflate este mai mic decît suma volumelor fibrei și a apei reținute împreună. Dawidson [176] a găsit de exemplu la un bumbac care conține 0,32 g apă pe 1 g, o contractare de volum de $0,023 \text{ cm}^3$ pe 1 g de celuloză; la un fir de viscoză cu 0,45 g apă, contractarea volumului era de $0,025 \text{ cm}^3$ pe g. Din contractarea prezentată anterior privitor la determinarea densității fibrei de celuloză rezultă că se obțin valori mai mari după metoda scufundării dacă se întrebuintează apa ca mijloc de inhibare în loc de heliu sau o hidrocarbură. S-a tras concluzia că contractarea volumului se bazează pe o contracție a apei de gonflare pătrunsă în fibră.

Pe baza cifrelor prezentate mai sus pentru bumbac densitatea apei reținute ar trebui să fie de exemplu 2,60 deci mult superioară densității apei. O serie de observații sînt însă contrare acestor păreri. Așa de exemplu Filby și Maass [177] au făcut observații că densitatea constatată la preparate de celuloză cu conținut diferit de apă este diferită și anume se plasează la un conținut scăzut de apă al fibrei mai sus decît la un conținut ridicat de apă.

Astfel, se calculează densități diferite pentru apa reținută în celuloză în funcție de conținutul de apă din celuloză, după cum reiese din tabelul IX.11.

TABELUL IX.11

Contractia la reținerea apei în celuloză și densitatea apei de umflare calculată [176]

Apa reținută de fiecare gram de celuloză, g	Contractia fiecărui gram de celuloză, în cm^3	Densitatea apei reținute
0,0625	0,0370	2,45
0,1090	0,0367	1,50
0,1578	0,0333	1,26

Este însă foarte dificil să se găsească o explicație plauzibilă pentru faptul că densitatea apei poate avea diferite valori depinzînd de cantitatea de apă conținută în fibre. Ideea unei contracții a apei reținute se poate pune greu de acord cu teoria umflării a lui Bartunek, expusă pe larg anterior. În sfîrșit Stamm și Seborg [178] au calculat că ar fi necesară o presiune de 11 000—14 000 at pentru a comprima apa la valorile care reies din datele de densitate. Chiar dacă se poate explica o oarecare contractare a apei de gonflare pe baza teoriei dipolilor după Frey-Wissling [179] prin formarea de grupări de molecule de apă la resturile de hidroxil libere ale celulozei, aceasta nu poate atinge valori așa de mari cum s-ar deduce din valorile de densitate constatate.

Hermans [180], precum și Howsmon [181] au arătat că nu este strict necesar să se accepte o contracție a apei de gonflare. Ei văd în contracția volumului mai mult un efect normal, datorită unui amestec omogen al celulozei cu apa în domeniile fibrelor amorfe, prin care trebuie să aibă o micșorare a volumului total al sistemului — volumul celulozei este, ca urmare al sistemului de spațiu cu goluri, luat tot numai un volum probabil după principiul amestecului de alcool cu apă [182].

IX.3.2. Comportarea celulozei față de vaporii de apă

Fibrele de celuloză sînt higroscopice, ele primesc deci din atmosfera înconjurătoare umezeală. Această însușire nu este numai de interes științific, ci are și o mare importanță practică. Cantitatea de vaporii primită de celuloză este funcție de presiunea vaporilor de apă din atmosferă. Celuloza primește vaporii pînă cînd se stabilește un echilibru în care după cercetări mai noi făcute de Van den Acker, Wink și Bobb [183], precum și Stamm [184] nu este de fapt un echilibru veritabil, deoarece observațiile de lungă durată arată în special în domeniul presiunilor de vaporii ridicate, că celuloza continuă să primească numai cantități mici de vaporii. Primirea sau absorbția de vaporii se determină prin două metode. După una, se aduce celuloza într-un spațiu închis etanșat, în care se produce tensiunea dorită de vaporii, lucru ce se obține ușor prin punerea unui vas cu acid sulfuric sau cu soluție de sare de concentrație corespunzătoare [185]. Se lasă celuloza atîta timp în spațiul respectiv pînă se atinge starea de echilibru, adică pînă la o greutate constantă a celulozei. Din greutatea obținută după stabilirea echilibrului se calculează cantitatea de apă primită. O aparatură utilă pentru asemenea măsurători a fost descrisă între altele de Windeck [186].

În practică nu este vorba în general de presiunea vaporilor ci de gradul de umezeală relativă a aerului. Prin conținut de umiditate relativă a atmosferei se înțelege proporția între cantitatea de umezeală reală a aerului și aceea care ar fi dacă aerul ar fi saturat cu vaporii. După cealaltă metodă se examinează un spațiu în care se află o cantitate cîntărită de celuloză și se lasă să intre o cantitate anumită de vaporii. Scăderea de presiune care are loc se poate urmări prin măsurare cu un manometru. Dacă se cunoaște volumul se poate calcula reținerea de apă de către celuloza din schimbarea presiunii la stabilirea echilibrului. Dacă se trasează grafic cantitățile de apă reținute de celuloză la creșterea umidității relative a aerului se obține o curbă caracteristică denumită „izoterma de absorbție” [187, 188].

Temperatura are anumită influență la reținerea apei. Se recunoaște că la o umiditate relativă a aerului sub 85%, umiditatea fibrei într-un domeniu de temperatură de 10—50 °C scade odată cu creșterea temperaturii. În domeniul de temperatură între 60 și 110 °C creșterea temperaturii provoacă o creștere a cantității de umiditate acceptată.

Această inversare curioasă a influenței temperaturii pare să fie însă caracteristică numai pentru bumbac. Din păcate nu există valori pentru întregul interval de temperatură pentru fire tip viscoză, deși această comportare n-a fost observată nici la celofan și nici la fibrele din lemn. Izotermele de absorbție posedă o formă foarte caracteristică, de aici se deduce că într-un regim cu umiditate scăzută a aerului, absorbția apei crește repede odată cu cantitatea de umiditate din aer. În regiuni cu umiditate medie relativă a aerului, absorbția apei are loc mai încet, ea crește aici aproape liniar cu conținutul de umiditate din aer.

Acesta este cazul unui grad de umiditate a aerului de circa 60%. Peste această valoare și în special aproape de punctul de saturare al aerului, absorbția apei este mult mai bruscă decât creșterea umidității relative a aerului.

Forma izotermelor de absorbție diferă deci mult de cele găsite de obicei la izotermele de absorbție de formă parabolică sau hiperbolică descrise de Langumir [189] și care se pot explica prin absorbția de suprafață. Curbele stabilite de Langumir sînt valabile în cazul celulozei, numai în domeniul de umiditate relativ scăzută a aerului. În prezent se iau în considerație următoarele fapte privind absorbția.

La introducerea celulozei uscate în atmosferă cu umiditate scăzută a aerului, are loc numai o legare de molecule de apă la grupele hidroxil libere nelegate cu moleculele de celuloză învecinate, deci în domenii amorfe și la suprafețele micelilor. În acest domeniu se formează hidrați de celuloză conform părerii lui P. H. Hermans.

Am amintit faptul că apa legată nu poate fi înghețată pentru a se stabili cantitatea de apă legată. Magne, Portas și Wakeham [190] au găsit la măsurări efectuate în acest sens că la temperatura de $-13,6^{\circ}\text{C}$ circa 25% din apa care a fost reținută de firul de viscoză într-o atmosferă cu umiditate relativă a aerului în creștere, se dovedește a fi apa legată de celuloză. La măsurători corespunzătoare făcute la bumbac la $-12,8^{\circ}\text{C}$ s-a dovedit legată toată apa pînă la un conținut de 6,4%. Din aceste stări se poate deduce că primirea apei în prima parte a curbei de absorbție este deci un fenomen exclusiv de suprafață.

În a doua parte a curbei de absorbție, deci în domenii de umiditate a aerului ϕ medii, reținerea apei se datorează unor alte cauze. Conform cercetărilor lui Pierce [191] precum și Scheppard și Newsome [192] se formează pe pereții sistemului fin al spațiului liber mai întîi straturi de apă monomoleculare care după cum a arătat Babbitt [193] la creșterea umidității relative a aerului devin încetul cu încetul tot mai compacte. Aceste fenomene pot fi asimilate cu o condensare capilară. Fibra pătrunsă de apă se comportă în această situație din punct de vedere fizic ca un amestec omogen de apă și celuloză hidratată.

În ceea ce privește a treia parte a izotermei de absorbție este greu de explicat urcarea bruscă. Se presupune numai că apa primită la început de fibră a avut o influență de umflare de pe urma căreia s-a produs o dila-

tare generală a structurii fibrei. Așa se explică primirea mai mare de apă prin condensare într-un spațiu liber acum diluat al sistemului. P. H. Hermans și I. I. Hermans [194] au găsit că difuzia apei în celuloză are loc mai repede când în fibră se află de acum o anumită cantitate de apă.

În concluzie, se poate spune despre izotermele de absorbție că la o umiditate relativă scăzută a aerului, apa este primită prin formarea de hidrați de celuloză. În regim cu umiditate medie se mai adaugă o absorbție a apei prin condensare capilară la umiditate ridicată a aerului care se poate explica prin unirea mai abundentă a apei printr-un sistem mai dilatat de pori sau/și printr-o difuzie mai ușoară.

Aceste aspecte rezultă logic și din cercetările lui Meredith [195] prin care s-a stabilit pentru bumbac la o umiditate relativă a aerului cantitatea de apă primită separat cu apă legată și ca apă liberă. Rezultatele sînt prezentate în figura IX.2.

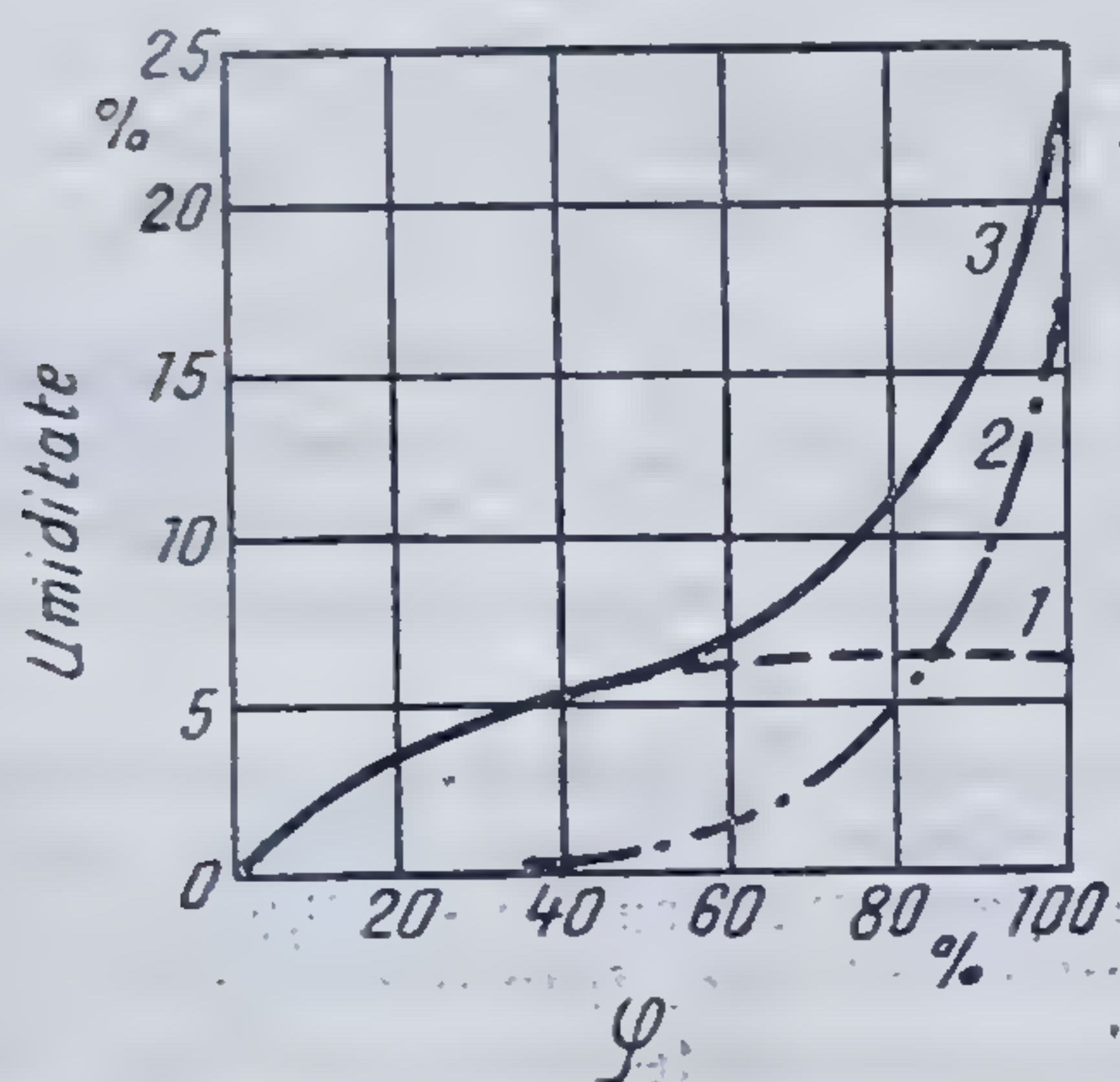


Fig. IX.2. Retinerea apei în celuloză :

1 — apă legată; 2 — apă liberă; 3 — apă totală (după Meredith).

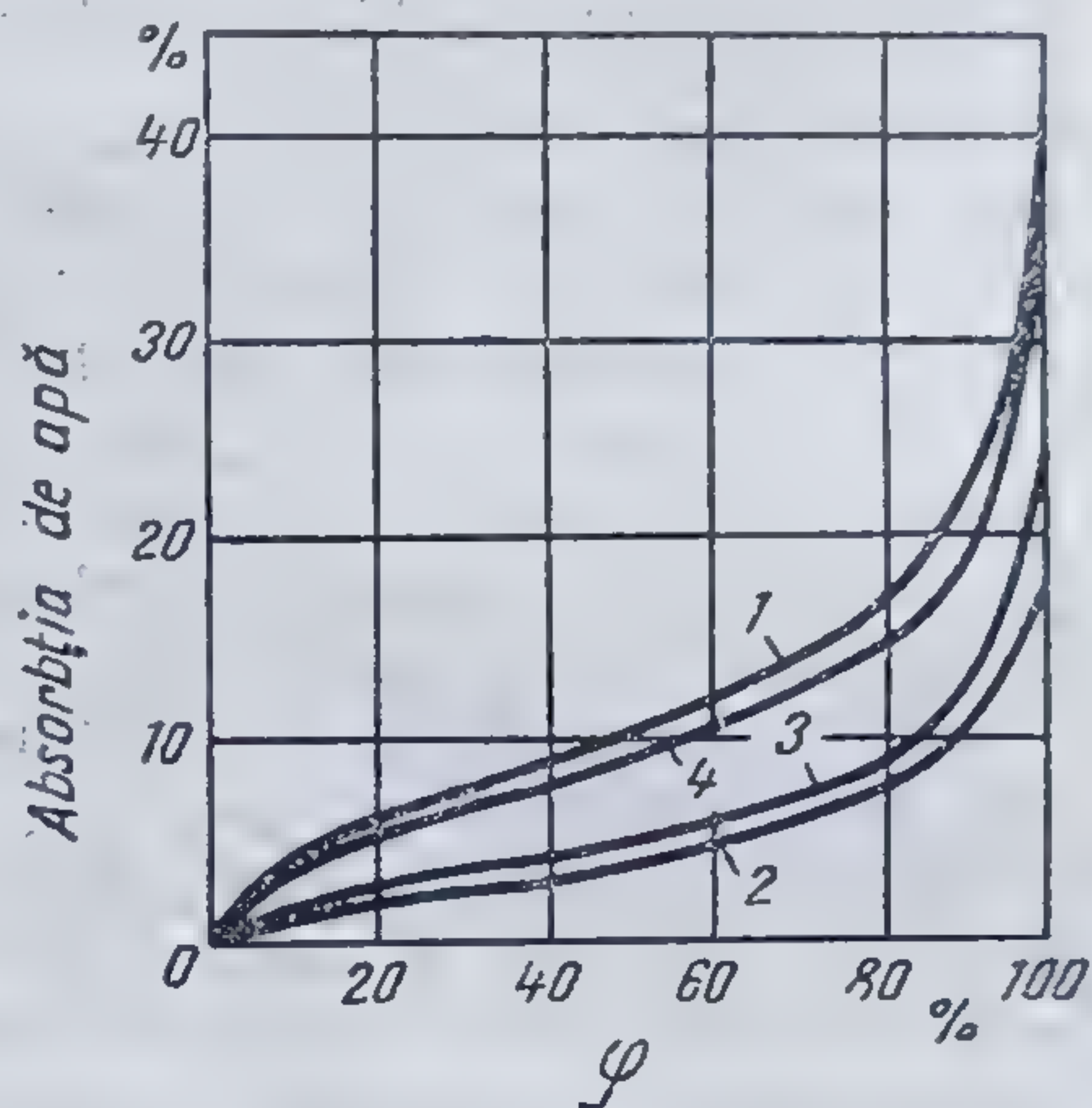


Fig. IX.3. Izoterme de absorbție ale diferitelor fibre din celuloză :

1 — mătase viscoză; 2 — mătase acetat; 3 — bumbac; 4 — bumbac mercerizat (Urquhart și Eckersall).

Capacitatea de primire a apei este deci, la fel cum s-a descris și la primirea de apă lichidă, funcție de compoziția structurală a materialului celulozei și anume de gradul de cristalinătate și în special de felul de structură macromoleculară cu domenii mai puțin ordonate și neordonate. Din această cauză, preparate diferite de celuloză trebuie să se comporte diferit și în ce privește absorbția. Pentru mătase viscoză, fibră de acetat, bumbac și bumbac mercerizat sînt prezentate în figura IX.3, cîteva exemple care rezultă în urma lucrării lui Urquhart și Eckersall [196]. De pe urma acestor considerații, din comportarea fibrelor la absorbția apei se pot trage anumite concluzii și despre densitatea și gradul de cristalinătate al unei fibre.

Clemson [197] a găsit la fibre regenerate că, capacitatea de primire a umezelii este influențată de gradul de etirare aplicat la filare și anume absorbția de umiditate este cu atât mai mare cu cât fibra respectivă este mai etirată. La aceasta trebuie însă să se specifice că nu gradul de etirare ca atare, produce acest efect ci mai mult celelalte condiții de filare care trebuie să fie alese pentru a obține o anumită etirare și care au o mare influență asupra structurii fibrei.

În tabelul IX.12 extras dintr-o lucrare de Tyler și Wooding [198] sînt prezentate pentru conținuturi de umiditate pentru diferite fibre regenerate de celuloză la 60% umiditate a aerului și 25 °C, valorile pentru densitatea probabilă și gradul de cristalinitate a fibrelor. Din tabel rezultă clar că tipurile de supercord care după cum se va mai arăta se filează cu etirare foarte mare, rețin cele mai mari cantități de apă.

TABELUL IX.12

Conținutul de umiditate la 60% umiditate relativă și 25 °C, densitatea și gradul de cristalinitate pentru diferite fibre regenerate [după Tyler și Wooding]

Felul fibrei	Conținut de umiditate, %	Densitatea probabilă	Gradul de cristalinitate, %
Fortisan H	9,05	—	49,0
Fibre G	10,45	1,526	55,5
Durafil A	11,5	1,513	46,0
Durafil B	12,0	1,513	46,0
Tenasco	12,9	1,509	42,9
Tenasco 35	13,4	1,509	42,9
Tenasco super 70	14,4	1,496	32,5
Tenasco super 105	14,1	1,508	41,5
Super cordura 258	13,3	1,502	37,3
Super Rayflex	13,9	1,495	31,5
Fibră coagulată în sulfat de amoniu	11,95	1,518	49,0
Mătase viscoză	12,5	1,512	45,2

Reținerea mare de umiditate de către tipurile de supercord care după cum s-a arătat primea numai puțină apă lichidă poate fi explicată prin presupunerea că sistemul lor de spațiu liber este prea îngust pentru a face posibilă pătrunderea unei mari cantități de apă. Se presupune însă că există foarte mulți pori înguști care permit pătrunderea de mari cantități de vaporii de apă pînă la suprafețele micelor. Așa cum la introducerea celulozei în apa lichidă are loc o variație de căldură și absorbția este legată de variația de căldură. Figura IX.4 arată aceasta comparativ la bumbac și mătase viscoză, precum și la lînă, mătase și naylon.

S-a arătat că primirea de apă de către celuloză are loc practic pînă la stabilirea unui echilibru. Ca atare, celuloza trebuie să redea din nou apa în atmosferă într-un proces de desorbție cînd atmosfera are un conținut mai mic de umiditate. Este de remarcat că pierderea de apă este mult mai dificilă decît primirea de apă. În special urmele de apă sînt re-

ținute de către fibra supusă uscării; s-a arătat deja în altă parte că celuloza uscată în mod obișnuit pînă la greutate constantă mai posedă totdeauna o cantitate anumită de umiditate care este arătată de Ost și Westhoff [199] ca fiind de circa 0,5%. Pierderea de apă se numește „desorbție”. Dacă se reprezintă grafic conținutul de apă la celuloze aflate în atmosfere cu conținut mic de umiditate se obțin „izoterme de desorbție”.

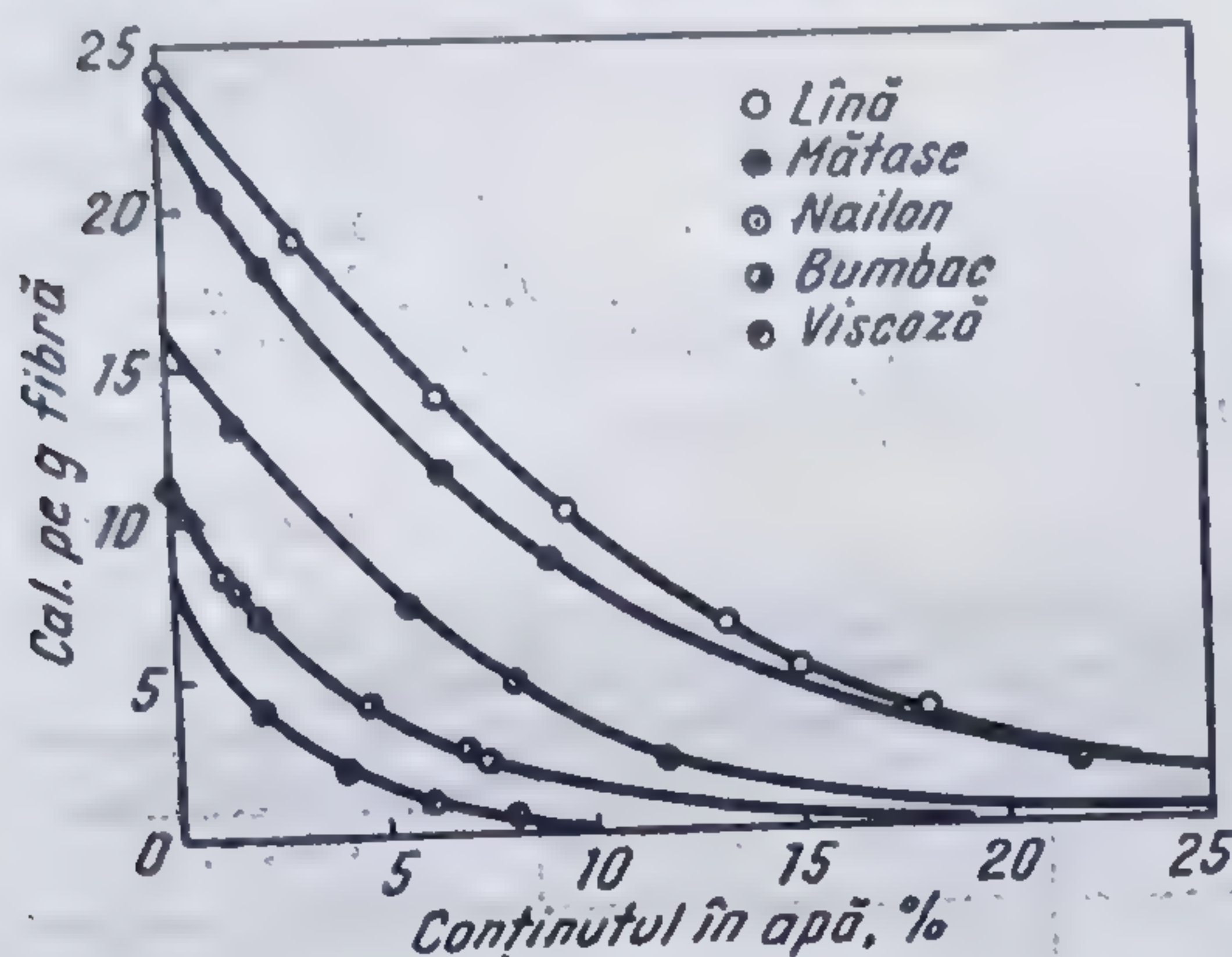


Fig. IX.4. Căldura de absorbție a diferitelor fibre la diferite umidități (după Stamm și colaboratori).

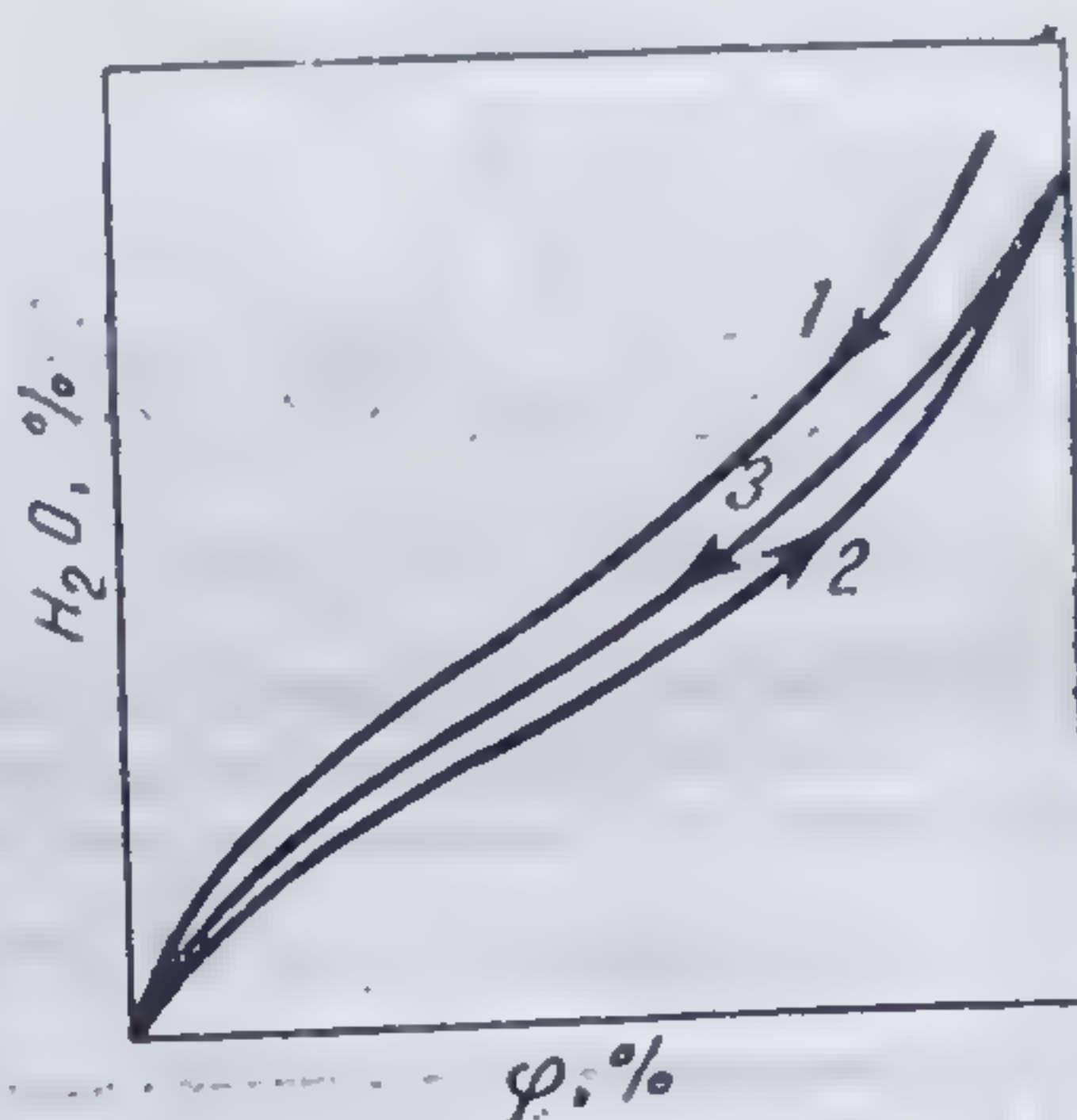


Fig. IX.5 :
1 — Izoterma de desorbție a unui fir de viscoză proaspăt filat; 2 — Izoterma de absorbție după prima umezire; 3 — Izoterma de desorbție la uscare după o primă umezire.

Datorită faptului că pierderea de apă are loc mai greu decât primirea de apă nu se ajunge la aceleași umidități relative la echilibru, conținutul de apă al fibrelor rămânând mai mare la desorbție. Acest fenomen reprezintă histerezisul de absorbție. Figura IX.5 reprezintă acest fenomen în cazul bumbacului fiert. Curba de deasupra este izoterma de desorbție.

Curbele de absorbție și desorbție se plasează la toate fibrele de celuloză destul de apropiate una de alta. Valoarea absolută a histerezisului se află, după natura fibrei între 0,1 și 2%. La bumbac se observă cele mai mici diferențe în alura curbelor, la fibrele model complet neorientate din celuloza hidratată (fire Hermans) diferența este cea mai mare. Fibrele obișnuite de celuloză regenerată se plasează între aceste două extreme. Histerezisul de absorbție este determinat după părerea lui Smith [200] și Eyring [201] de faptul că așa cum s-a prezentat și anterior o anumită cantitate de apă rămâne legată ca hidrat. Grupele hidroxil de celuloză devenite libere la absorbție prin gonflare nu sînt în totalitatea lor capabile să reformeze legăturile inițiale, așa că la preparatele umflate este disponibil un număr mai mare de grupe hidroxil pentru legarea apei. În fine, se mai adaugă o anumită rigiditate a macromoleculelor mari de celuloză care opresc elementele de structură ale fibrei, prin inerția lor, în revenirea la

poziția inițială. Deci, și la histerezisul de absorbție intervin cauze mecanice, după cum reiese din observațiile lui Wahba, Nashed și Aziz [202] după care curbele de absorbție și desorbție la udare și uscare repetată se apropie tot mai mult una de alta. Morrison și Dzieciuch [203] încearcă să dea pentru histerezisul de absorbție o altă explicație, după părerea lor acesta este un fenomen entropic.

Mai este de subliniat că poziția izotermelor este în mare măsură funcție de pretratarea fibrei. În privința aceasta este interesantă după cum a arătat P. H. Hermans [204] în special desorbția unui gel de celuloză proaspăt filat. În acest caz, prima curbă de desorbție este mult mai ridicată decât după prima uscare a aceluiași material. Aceasta trebuie să fie considerată o urmare a schimbărilor structurale rămase la gelul de celuloză după prima uscare.

Acceptarea de vapori de către fibrele de celuloză este legată de o mărire de volum, ea a fost numită de către Weltzien *umflare uscată*. După cercetările lui Weltzien, Foust și Pyrrh [205] creșterea de volum devine măsurabilă abia la un conținut mai mare de umiditate. Collins [206] a găsit că atât la absorbție cât și la desorbție schimbarea diametrului fibrei de bumbac la diferite conținuturi de umiditate corespunde exact izotermelor absorbției și desorbției. Rezultate similare a găsit Morehead [207] și la firul de viscoză. După măsurările sale, umflarea liniară se află în limitele de 0,7—100% umiditate relativă a aerului, iar la tipuri de viscoză obișnuite între 0,7 și 4,0%; la unele tipuri speciale de viscoză au fost găsite firește valori de umflare uscată pînă la 8,0%. Cercetări asemănătoare au efectuat și alți autori [208, 209]. Juilfs [210] a studiat influența conținutului de umiditate asupra lungimii fibrei și a găsit cu această ocazie că la o creștere a umidității aerului de la 20 la 80%, bumbacul se alungește cu circa 0,4% și fibra de viscoză cu 0,8%. Mătasea acetat arată o alungire de 0,6%. Pentru comparație este indicată variația lungimii la materialele fibroase sintetice: fibra PeCe 0%; fibra poliacrilnitrilică 0,1%; perlon 1,9%; naylon 1,6%; fibra poliesterică 0%.

X. Preparația chimică

X.1. Alcalizarea prin scufundare

X.1.1. Generalități

Alcalizarea celulozei prin scufundare [211] se realizează astfel: foile tăiate în formate potrivite se așază perpendicular în celulele despărțite între ele cu plăci intermediare perforate în cada preseii și apoi se lasă să curgă pe jos în cadă leșia de alcalizare. Concentrația soluției de alcalizare

variază de obicei între 17,5 și 19,5% NaOH în greutate, iar temperatura ei este în general între 20 și 30 °C. În ceea ce privește concentrația leșiei, aceasta se alege la celuloza cu fibre scurte și pereții groși, de exemplu la celuloza de fag la limita superioară a concentrației [212].

Leșia se ridică în sus în cada preseii și este absorbită de foile de celuloză. După producerea alcalizării care are loc de obicei în 50—60 minute se lasă să se scurgă leșia din cada preseii și se începe îndepărtarea leșiei în exces de pe celuloza alcalizată. La îmbibarea cu leșie, celuloza își mărește volumul cam de cinci până la șase ori, când în mod normal formatele de foi se contractă cu 10%. Pentru îmbibarea uniformă a celulozei cu leșie, ceea ce corespunde unei alcalizări regulate, este necesar ca umflarea să se producă nestingherit, adică să existe spațiu suficient între tăbliile din cada de presare pentru creșterea volumului celulozei. Cum însă celulozele se comportă în privința capacității lor de umflare, foarte diferit, se poate schimba ca atare și capacitatea preseii în funcție de celuloza introdusă.

O împachetare prea strânsă a foilor de celuloză care poate interveni atât la încărcarea defectuoasă a preseii cât și la așezarea în fiecare celulă, duce la o gonflare limitată a foilor, având ca urmare o alcalizare inegală și corespunzător la obținerea unei viscoze neomogene. Este deci absolut necesar ca în funcție de proprietățile de gonflare a celulozei întrebuintate să se determine mărimea maximă a șarjei pentru presa respectivă. Are un rol important și viteza cu care leșia se urcă în cadă, denumită „viteza de umplere cu leșie” [213].

După alcalizare, alcaliceluloza se presează cu o presiune de 10—15 kg/cm² până la un conținut de celuloză de 31—35%. Pentru aceasta leșia curge mai întâi din spațiile intermediare ale foilor de celuloză. Când conținutul de celuloză ajunge la circa 25% începe presarea care continuă până se stoarce leșia din foile umflate ale celulozei precum și din fiecare fibră. Cantitatea de leșie stoarsă este în funcție de presiunea pistonului preseii. Prin alcalizarea celulozei scade concentrația în alcalii; leșia scursă având o concentrație cu 1% mai mică decât cea introdusă.

În funcție de structura chimică a celulozei întrebuintate, leșia se încarcă cu cantități mai mari sau mai mici de hemiceluloză.

La întrebuintarea curentă a leșiei de alcalizare după corectarea adecvată a concentrației, leșia se îmbogățește într-atât în hemiceluloze, încât se stabilește un echilibru între conținutul leșiei în hemiceluloză și conținutul de hemiceluloză al celulozei [211—213]. Acest echilibru este de la sine înțeles funcție de conținutul de hemiceluloză al celulozei. La celuloze superioare cu conținut ridicat de α -celuloză, circa 98% hemiceluloză poate fi menținută în circuitul de leșie fără să influențeze nefavorabil calitatea firului. Se poate aplica acest procedeu câteodată și la fabricarea celofibre normale, chiar dacă se întrebuintează o celuloză cu conținut mai redus de α -celuloză. În toate celelalte cazuri este însă necesar a se îndepărta din circuitul de leșie o parte mai mică sau mai mare de hemiceluloză. Aceasta

se realizează prin dializă. Leșia dializată atinge de obicei o concentrație de 7—9% sodă caustică. Ea se întrebuințează din nou ca leșie de merce-rizare după completare cu leșie concentrată proaspătă sau ca soluție de leșie pentru xantogenate. Trebuie însă luată în considerație o pierdere de sodă caustică ce poate oscila între 3—10% după condițiile de lucru.

După încetarea presării adică după reîntoarcerea pistonului, pachetele de alcaliceluloză se dilată elastic în grosimea lor cu 30—35%, concomitent cu umplerea cu aer a porilor formați în foi.

X.1.2. Gradul de presare

Gradul de presare este stabilit prin factorul de presare [211] prin care se înțelege raportul între greutatea alcalicelulozei și greutatea inițială a celulozei. Se poate calcula factorul de presare în raport cu celuloza uscată în aer sau cu celuloza absolut uscată. Apar deci următoarele relații :

$$\text{Factorul de presare } P_{\text{lutro}} = \frac{\text{greutatea alcalicelulozei}}{\text{greutatea celulozei uscate în aer}}$$

sau :

$$\text{Factorul de presare } P_{\text{atro}} = \frac{\text{greutatea alcalicelulozei}}{\text{greutatea celulozei absolut uscate}}$$

În general factorul de presare se referă la celuloza absolut uscată și depinde de eficacitatea preselor, durata presiunii maxime, precum și de caracteristicile celulozei întrebuințate. Se tinde, pentru a înlătura pierderile de sulfură de carbon și pentru a reduce formarea de produse secundare, aplicarea unui factor de presare cât mai mic posibil. În general presele cu scufundare permit realizarea unui factor de presare mai scăzut decât de exemplu presele cu sită, întrucât acestea sînt prevăzute cu prese cilindrice de mare presiune. Celulozele din foioase se pot presa mai bine decât celulozele din conifere. În mod normal se pot obține la presele de scufundare, grade de presare pînă la 2,6—2,7. La presele cu sită, care nu dispun de dispozitive pentru presiune ridicată, factorii de presare cei mai scăzuți se realizează la celuloze din conifere circa 3,4 și la celuloze de fag circa 3,2. Presele cilindrice Sund-Impo, precum și presele în formă de melc de construcție specială permit să se atingă factorii de presare similari ca la presele de scufundare de pînă la 2,7.

X.1.3. Calcularea mărimii șarjei

După cum s-a relatat mai sus, capacitatea de umflare a celulozei în leșia alcalină, este hotărîtoare pentru capacitatea presei de scufundare. Pentru a determina mărimea optimă a șarjei este deci necesar a se cunoaște volumul specific de umflare a celulozel care se introduce [214]. Prin

aceasta se înțelege volumul unei anumite cantități de celuloză în stare umflată. Această valoare este identică cu retenția de leșie în cm^3/g .

Numărul teoretic maxim al foilor de celuloză pe care o presă de scufundare o poate primi reiese din următoarea ecuație :

$$N_{\max} = \frac{n \cdot L \cdot c}{S \cdot M} \times 10\,000$$

în care :

n este numărul de celule în presă ;

L — distanța medie între plăcile presei, în cm ;

c — factor de contracție (raportul între lățimea și înălțimea foi umflate față de cea inițială) ;

S — volumul specific al celulozei umflate în cm^3/g la viteza de umplere cu leșie luată în considerare ;

M — greutatea pe m^2 de foaie de celuloză (atro), în g/cm^2 .

La o presă cu de exemplu 30 celule, o distanță între plăci de $L=10$ cm, un factor de contracție de $c=0,85$, un volum de umflare de $S=6,1$ și o greutate pe metru pătrat de $M=650$ reiese :

$$N_{\max} = \frac{30 \cdot 10 \cdot 0,85}{6,1 \cdot 650} \times 10\,000 = 640 \text{ foi}$$

N_{\max} înseamnă că tot volumul disponibil între foi este umplut de celuloza umflată. Luând în considerare diferiți factori nu se umplu la maximum celulele cu foi de celuloză, ci se intercalează un factor de siguranță de obicei egal cu 25%. Practic se introduc :

$$N_{\text{prac}} = 0,75 \cdot N_{\max} = 480 \text{ foi}$$

Pentru o singură celulă cu distanță între plăci de 10 cm la o presă cu 30 celule, reies pentru umplere :

$$N_{\text{prac. pe celulă}} = \frac{480}{30} = 16 \text{ foi.}$$

La un format de foaie de exemplu 60×80 se socotește șarja de celuloză din punct de vedere al greutății, după cum urmează :

$$\frac{60 \cdot 80}{10\,000} \times \frac{650}{1\,000} \times 480 = 150 \text{ kg.}$$

X.1.4. Însușirea de plutire a foilor de celuloză și influența vitezei de umplere cu leșie

Un fenomen des întâlnit și foarte neplăcut la procedeul de alcalizare prin scufundare este așa-numita plutire a foilor de celuloză. Foile de celuloză în această situație se ridică în parte peste nivelul leșiei la umplere a presei. Aceasta se poate întâmpla la pachete întregi de foi din unele

celule sau chiar a unor foi din cadrul pachetelor. Consecința acestui fenomen este o stoarcere neuniformă deoarece părțile de foi ieșite din celule nu sînt stoarse, ele formează după presare așa-zisele muchii moi sau ude. Stoarcerea neuniformă care rezultă are natural ca urmare o compoziție neuniformă a alcalicelulozei în foi, care la rîndul ei se răsfrînge mai departe defavorabil la xantogenare și în constituția viscozei. Compoziția neuniformă a alcalicelulozei deranjează în primul rînd la defibrarea care urmează.

Cauza plutirii o constituie aglomerările de aer între fibrele celulozice ale fiecărei foi, care se formează în locurile în care leșia este împiedicată în curgerea ei liberă. Aceasta se explică, după cum a arătat Bartunek prin tendința de împrăștiere a foilor. În acest fel se pot forma suprafețe de contact de diferite mărimi, între foi, unde nu pătrunde leșia și rămîn incluziuni de aer.

Manifestarea exterioară a acestor incluziuni între foi este apariția bulelor de aer la suprafața nivelului leșiei și după mai mult timp, de la umplerea presei cu leșie se spune că presa fierbe. Bulele de aer apar și cînd foile nu au început încă să plutească. Tendința de împrăștiere a foilor se bazează pe tensiunea orizontală în foi care acționează la umflare și se întăresc. Acest fenomen apare într-o măsură mai mică cînd foile de celuloză sînt în așa fel tăiate și puse în cada presei încît direcția de lungime a tragerii foi de celuloză pe mașina fabricii de celuloză este perpendiculară pe cada de presare [1, 214].

Prezintă tendință de împrăștiere în special celuloza cu foi neuniforme. Evitarea unor incluziuni de aer este astăzi ușurată prin canelurile imprimate la multe celuloze prin care aerul se poate evacua în sus. Natural că astfel de foi de celuloză profilată trebuie așezate în așa fel în căzile de scufundare, încît șanțurile să fie perpendiculare. Desăvîrșirea formei de trepte a limitei superioare a pachetelor de foi poate avea și o altă cauză decît plutirea amintită a unor foi singulare; ea se poate datora și faptului că unele foi din pachete — de obicei cele din interior — sînt cuprinse integral de leșie.

Cantitatea de aer între fibrele celulozei în foaie care poate fi stabilită în laborator, este o măsură pentru determinarea tendinței de plutire a foi. Ea poate fi calculată [212—214] dacă se cunoaște umflarea celulozei, adică capacitatea ei de a primi leșie sau înălțimea de absorbție h_{ab} care reprezintă înălțimea în cm cu care leșia de alcalinizare crește într-un minut în foaia de celuloză și poate fi reprezentată prin următoarea ecuație:

$$h_{ab} = \frac{2,8 \mu}{g(v \cdot 8 \cdot \eta + sv^2)}$$

În această egalitate,

- μ este tensiunea limită la suprafața leșiei;
- v — viteza de umplere cu leșie;
- η — viscozitatea leșiei;
- s — densitatea leșiei.

Ecuatia este conformă cu observația că capacitatea de absorbție dinamică este direct proporțională cu tensiunea superficială și invers proporțională cu viteza de umplere cu leșie, cu viscozitatea și greutatea specifică a leșiei.

După cum reiese din cele spuse, tendința de plutire a unei celuloze la alcalizarea prin scufundare nu este funcție numai de constantele celulozei și a leșiei, ci și de un factor influențabil și anume de viteza de umplere cu leșie. Asta înseamnă cu alte cuvinte că se poate influența tendința spre plutire a celulozei prin alegerea vitezei de umplere a leșiei și prin urmare se poate stabili o viteză de umplere la care tendința spre plutire a unei celuloze capătă o valoare minimă. După cercetările lui Ringström, viteza de umplere cu leșie este optimă când nivelul avansului de leșie în celuloză este de 1 cm față de leșia din cadă. Această viteză a leșiei se poate exprima ca „viteză ideală de umplere cu leșie” și este în același timp viteza cea mai scăzută la care se produce o umflare corespunzătoare.

Pe baza acestor dependențe s-a propus o metodă prin care se poate constata printr-o singură operație de lucru umflarea, înălțimea de absorbție și tendința de plutire la o viteză de umplere cu leșie cunoscută. Prin repetarea determinărilor la diferite viteze de umplere cu leșie, pot fi trasate curbe ale acestei valori, funcție de viteza de umplere. Dacă la examinare se ia aceeași leșie cu concentrație, temperatura, conținutul de hemi-celuloză cum se întrebuintează în fabrică, se poate stabili prin aceasta pentru celuloza respectivă viteza ideală de umplere cu leșie și mărirea corespunzătoare a șarjei.

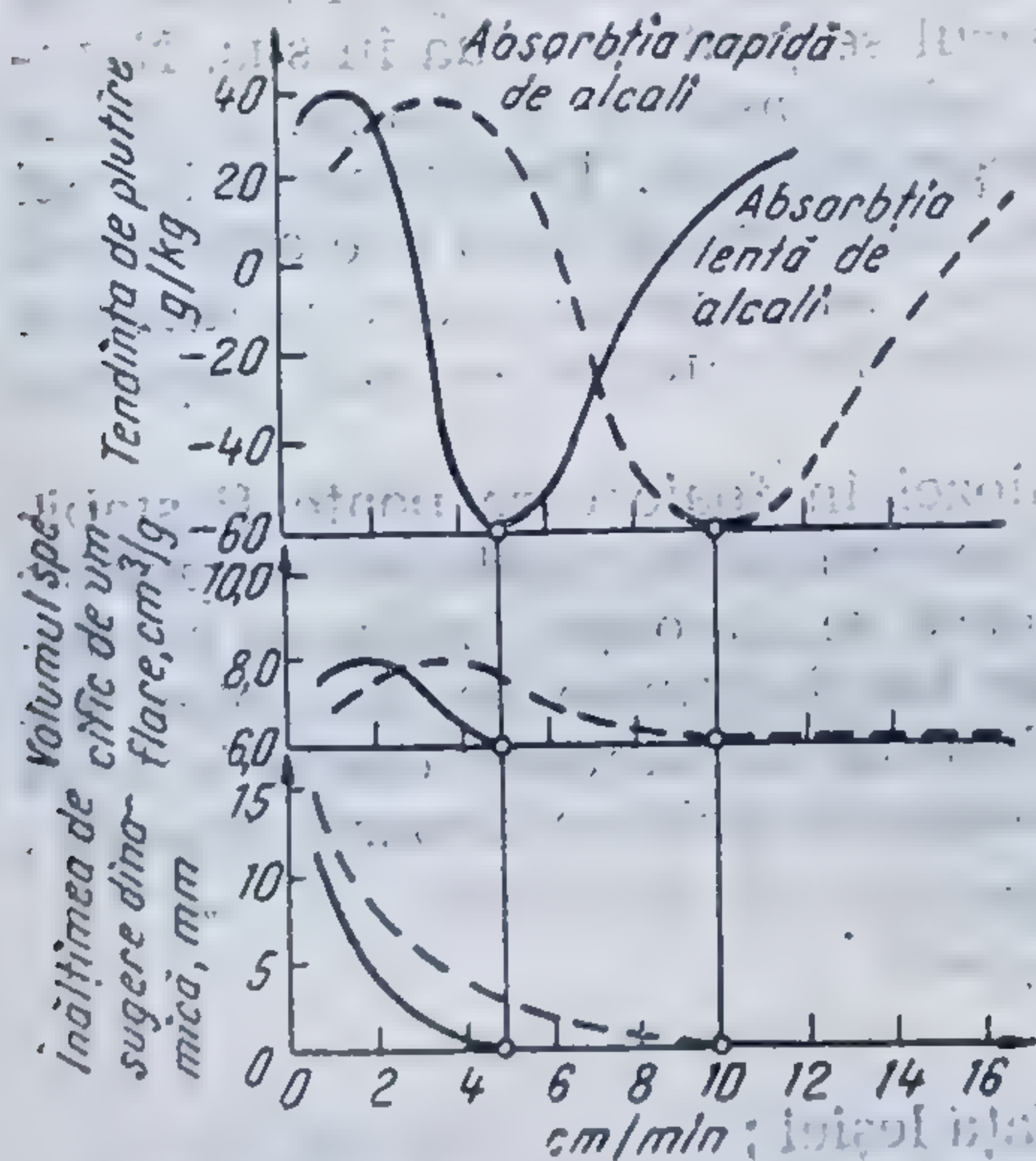


Fig. X.1. Criterii de scufundare a celulozelor cu viteze diferite de absorbție a leșiei (după Ringström).

Rezultatul unui asemenea examen este reprezentat prin fig. X.1. Aici sînt prezentate însușirile de scufundare a două celuloze care se deosebesc printr-o viteză diferită de primire a leșiei. Celuloza A are o viteză de primire redusă a leșiei, celuloza B una mare după cum reiese din curbele de absorbție dinamică. Curba lasă să se recunoască ușor că la diferitele celuloze se poate stabili o viteză de umplere cu leșie, analog cu valoarea absorbției dinamice la care tendința de plutire este minimă. Pentru simplificare se admite că tendința de plutire și umflare variază între limitele maxime și minime, lucru ce în practică nu este totdeauna posibil. Pentru aprecierea unei celu-

loze necunoscute în privința însușirilor ei e recomandabil să se traseze toată curba așa cum este redată în fig. X.1 ; pe de altă parte este suficient la controlul curent al fabricației în cazul unor celuloze de calitate cunoscută, stabilirea citorva puncte ale curbei în jurul valorii minime sau a unei viteze anumite stabilite în practica de umplere cu leșie. Explicația teoretică pentru curbele care arată tendința de plutire este redată în literatură [1, 214].

În mod asemănător se poate determina influența unor condiții exterioare ca de exemplu temperatura și conținutul de hemi- al leșiei, precum și concentrația, viscozitatea și greutatea specifică care influențează și valoarea înălțimii de absorbție dinamică. Se va găsi că curbele se deplasează în direcția orizontală corespunzător diferitelor valori de absorbție dinamică.

X.1.5. Influența tensiunii superficiale a leșiei

Problemele mercerizării se complică dacă se schimbă tensiunea superficială a leșiei prin adăugarea unor agenți auxiliari tensioactivi. În unele uzine se lucrează cu agenți de umectare.

Părerile specialiștilor despre utilitatea acestor măsuri diferă mult unele de altele. Unitate de vederi există numai asupra faptului că prezența de agenți auxiliari superficiali prezintă avantaje pentru xantogenare, motiv pentru care alcalice-luloza este adesea stropită cu astfel de agenți. Cercetările în acest sens au dovedit că, curbele pentru tendința de plutire în prezența de agenți de umectare nu se deplasează numai orizontal spre minime, ci are loc și o deviere perpendiculară spre valori mai mari. Acest efect este desigur greu de explicat. În fig. X.2 este redată o analiză pentru două concentrații diferite ale unor agenți de umectare. Experiența a fost executată cu o celuloză cu o viteză mare de acceptare a leșiei care corespunde tipului B în fig. X.1. Pentru comparație este indicată curba pentru leșia liberă de agentul auxiliar tensioactiv. În conformitate cu ecuația redată anterior pentru mărimea absorbției dinamice

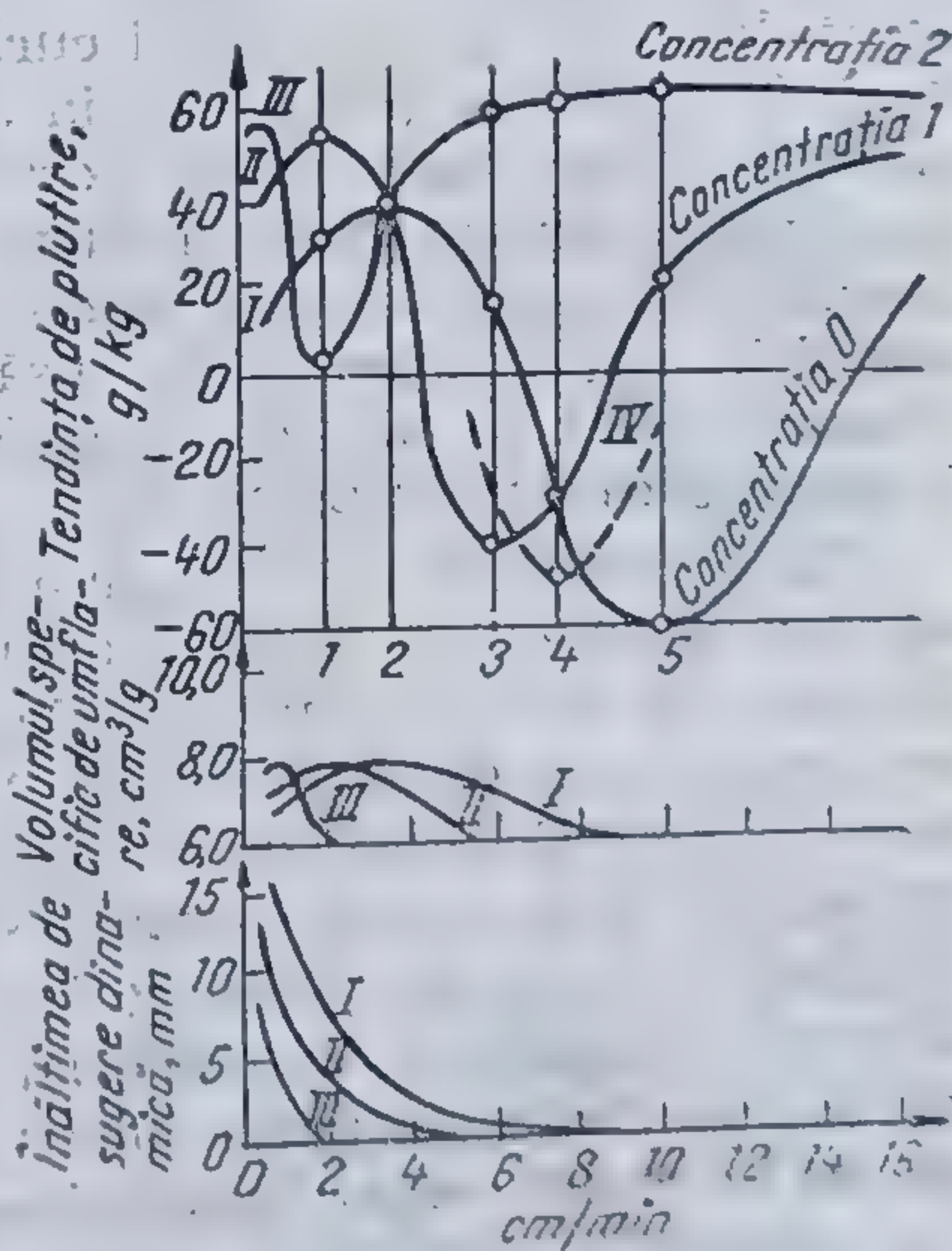


Fig. X.2. Criterii de scufundare a celulozei și influența tensiunii superficiale a leșiei (după Ringström).

aceasta va deveni la o anumită viteză de umplere cu leșie tot mai mică și va scădea pe măsura adaosului de substanță auxiliară, deci cu scăderea tensiunii superficiale, până la valoarea zero. Tot așa se deplasează minima curbelor de umflare ca și curbele tendinței de plutire spre stînga, către viteze mici de umplere cu leșie. În același timp se deplasează, după cum s-a mai spus minima curbelor tendinței de plutire perpendicular spre valori mai ridicate.

Fig. X.2 reprezintă curbe pentru cinci viteze diferite de umplere cu leșie. Ele pot fi interpretate în amănunt după cum urmează :

Viteza de umplere joasă 1, corespunde vitezei ideale de umplere a leșiei pentru leșia cu concentrația agentului de umectare 2 (traseul curbei *III*). Cum curba este plasată în întregime în partea pozitivă și în plus toleranța vitezei de umplere este foarte mică, se poate conta în practică, în aceste condiții pe fenomenele de plutire. La leșia cu concentrația agentului de umectare 1 (traseul curbei *II*), precum și la o leșie liberă de substanțe auxiliare (traseul curbei *I*), alura curbei indică la viteza de umplere 1 o anumită tendință de plutire ; există o umflare ridicată și un avans mare al absorbției leșiei. Este îndoielnic dacă la aceasta viteză de umplere s-ar putea crea eventual printr-un adaos mare de agent auxiliar relații ideale.

La viteză de umplere 2, ceva mai mare, curbele tendinței de plutire se întretaie pentru toate cele trei leșii într-un punct ; ea este deci pentru toate trei cazurile nepotrivită. Dacă se crește viteza de umplere mai mult (viteza de umplere 3) rezultă relații ideale pentru leșie cu conținut de agent de umectare 1 (traseul curbei *II*). La creșterea concentrației agentului de umectare (concentrația 2) rezultă direct o tendință puternică de plutire (traseul curbei *III*) ; acesta este valabil deși nu atât de grăitor și pentru leșia curată (traseul curbei *I*). În acest mod se constată deci o influență favorabilă a unui adaos de agent auxiliar într-o anumită cantitate. Din alura curbei reiese însă că este necesar a controla precis cantitatea de agent de umectare, deoarece prea mult sau prea puțin, poate să înrăutățească mult raporturile.

La creșterea în continuare a vitezei de umplere (viteza de umplere 4), adaosul de agent de umectare nu aduce în nici un caz o îmbunătățire, deoarece în această situație leșia liberă de agent auxiliar se comportă de asemenea ideal (traseul curbei *I*). Curba *IV* punctată arată că există un adaos anumit de agent de umectare foarte scăzut care nu acționează decisiv asupra tendinței de plutire însă, poate fi în general de folos în privința alcalizării. Viteza de umplere ideală pentru leșia liberă de agent auxiliar este traseul curbei *I*. Constatarea interesantă că la această viteză, tendința de plutire crește proporțional cu adaosul de agent de umectare, și că nu există influență asupra umflării, este destul de curioasă.

Aceste cercetări au dovedit că se poate influența tendința de plutire a celulozei la alcalizare prin adaos de agenți activi de suprafață atât în sens pozitiv cît și în sens negativ. Practica a arătat că dacă se obțin efecte

favorabile printr-un adaos de agent de umectare atunci sînt suficiente adaose în concentrații foarte mici din acesta, între 0,01 și 0,05%. Concentrații mai ridicate chiar și de 10 ori nu produc nici o îmbunătățire.

X.1.6. Uniformitatea alcalizării

Din cele expuse mai sus reiese că uniformitatea alcalizării este influențată de o serie întreagă de factori și condiții.

O alcalizare neuniformă a foilor de celuloză se poate observa deja cu ochiul liber datorită faptului că părți ale foilor de celuloză prezintă porțiuni galbene sau lasă să se vadă pe unele zone ale suprafeței lor structura inițială. Analiza chimică a unor asemenea porțiuni de foi deosebite arată un conținut redus de alcalii în schimb, prezintă un conținut esențial mai mare de hemiceluloză și devierile cele mai mari de la datele normale de analiză se întîlnesc în foile centrale din pachetele de celuloză. Acest fenomen este ilustrat în fig. X.3. Se prezintă analiza celor 15 foi ale unui pachet. Se vede limpede cum conținutul de alcali devine mai mic, iar hemiceluloza crește de la foile exterioare spre cele interioare. Valori extreme se află în foaia a opta.

Această stare de lucru dovedește că în procesul de alcalizare, leșia se revărsă de la suprafața pachetelor de foi către foile din mijloc cînd concentrația lor de pe urma preluării de alcalii de către foi devine din ce în ce mai mică în timp ce conținutul de hemiceluloză crește mereu, iar hemiceluloza dizolvată din foi este transportată cu leșia către mijlocul pachetelor. Această direcție de revărsare a leșiei este explicabilă numai atunci cînd drumul de transport al leșiei considerat ca normal între marginile laterale și cele de jos ale foilor de celuloză care permite o revărsare a leșiei paralel la suprafețele foilor nu este blocat.

Această posibilitate există la o viteză redusă de umplere a leșiei. După cum se vede din desenul schematic din fig. X.4 drumurile de transport se încheie în acest caz între foi prin umflarea celulozei și drumurile de transport de forma

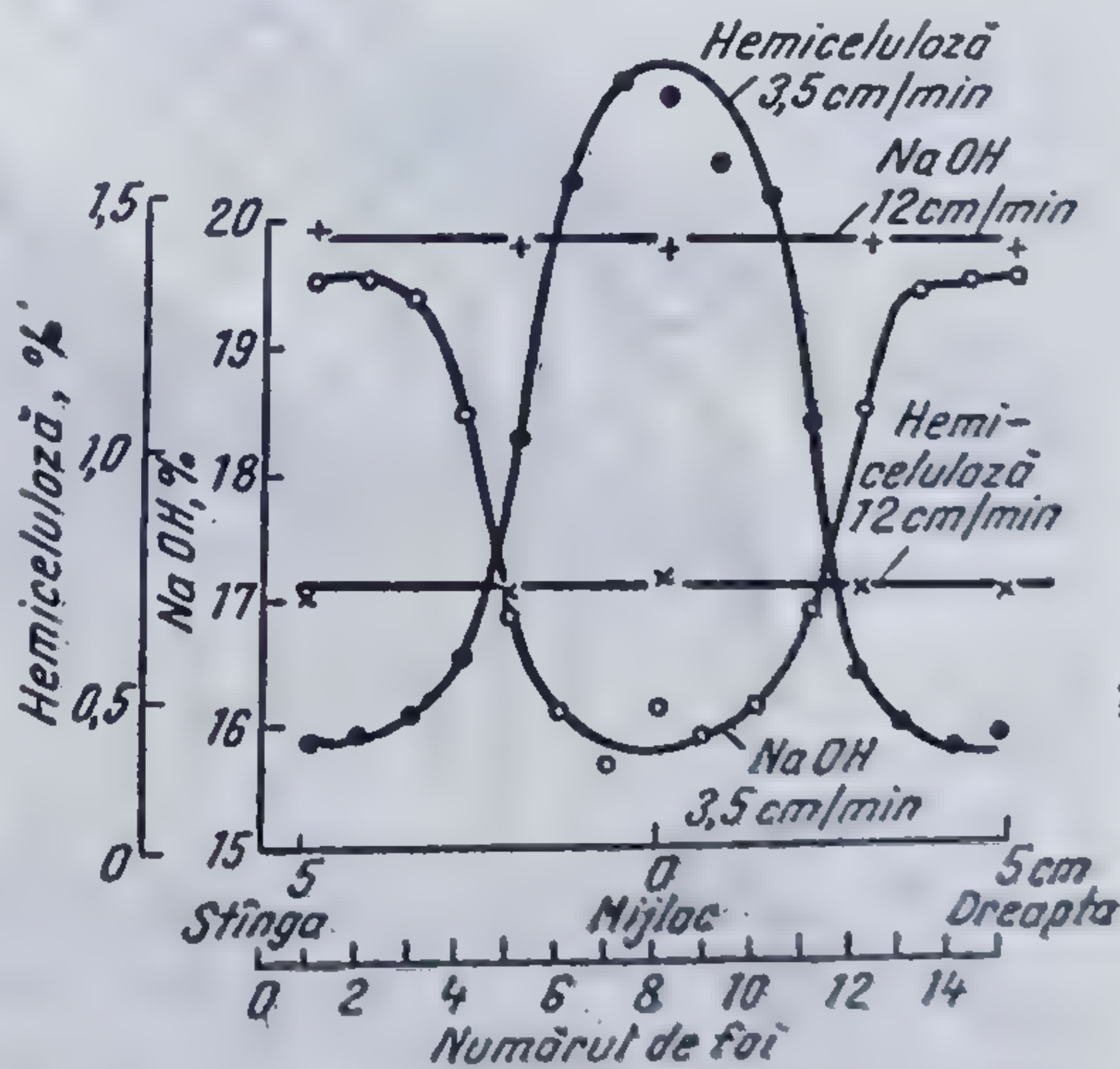


Fig. X.3. Concentrația în alcalii și hemiceluloză funcție de distanța de la mijlocul unui pachet de foi într-o celulă a preselor de scufundare, la două viteze diferite de umplere cu leșie (după Ringström).

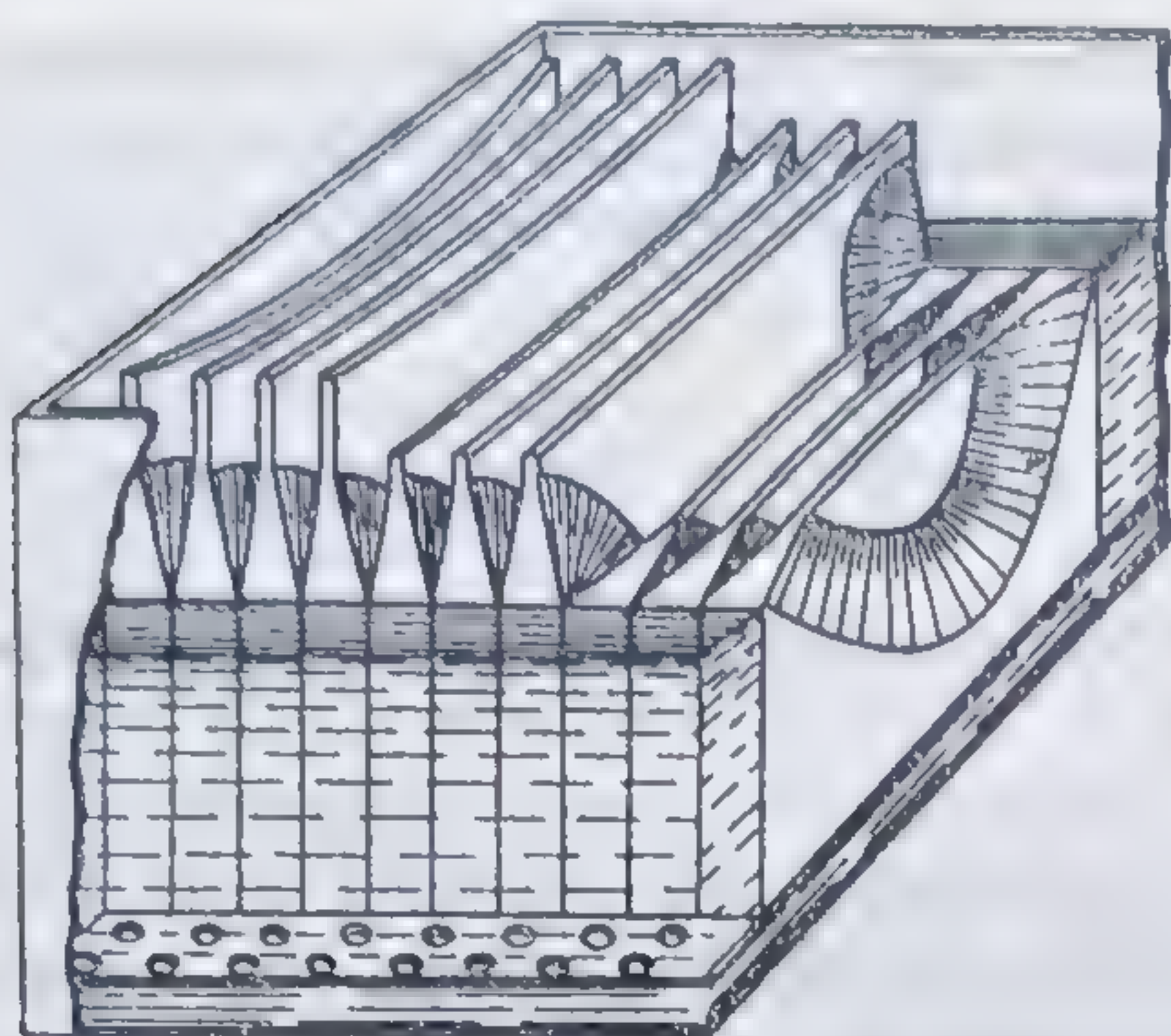


Fig. X.4. Desen schematic al unui pachet de foi la scufundare în condiții neideale. Absorbția prea mare produce o umflare conică a foi de celuloză peste nivelul leșiei și, astfel oprește leșia să ajungă în părțile centrale ale foilor.

citatie mare de absorbție capilară, la care și viteza ideală de umplere a leșiei la concentrații normale poate fi prea mare.

unor conuri încă deschise, sînt situate deasupra nivelului leșiei. Dacă se mărește viteza de umplere cu leșie la valoarea ideală, atunci celuloza nu poate să se umple atît de repede cum arată fig. X.5 și drumurile de transport de forma unor conuri rămîn încă deschise sub nivelul leșiei.

Dacă există aceste relații, atunci viteza de curgere a leșiei între foi este determinată de secțiunea transversală a drumurilor de transport între acestea ca și de viscozitatea leșiei. S-a stabilit ca necesar că viteza de curgere să nu întreaacă o valoare maximă anumită, situație care se atinge ușor dacă se alege o viteză nu prea mare de umplere a leșiei. Situația se poate prezenta în special nefavorabil la celuloză cu o capacitate

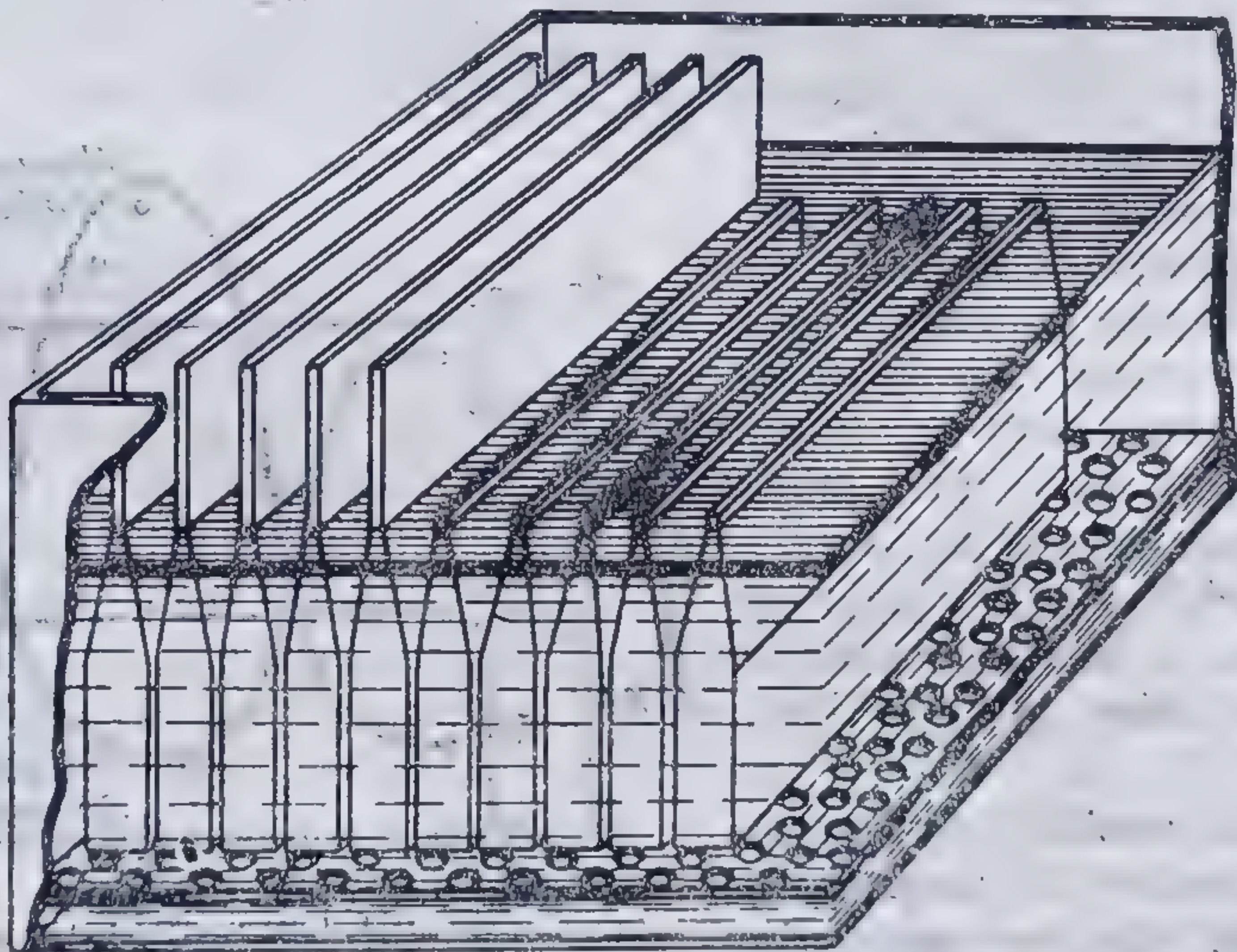


Fig. X.5. Desen schematic al unui pachet de foi la scufundare în condiții ideale. Se formează un sistem de canale prin care leșia poate ajunge în toate părțile pachetului.

Se pot obține în acest caz relații mai favorabile, dacă se înjumătățesc foile vertical și se expun în cada de scufundare două jumătăți de foi, una

lingă alta pentru a înjumătăți astfel și drumurile de transport pentru leșie. În loc de foi înjumătățite, se pot întrebuința și foi cărora li s-a impregnat la mijloc o dungă separatoare prin care foaia poate să se rupă la umflare. În ceea ce privește viscozitatea leșiei, ea este în funcție de temperatura și de conținutul de hemiceluloză. Temperatura mai înaltă diminuează viscozitatea, deci favorizează viteza de curgere, conținutul mai mare de hemiceluloză crește viscozitatea și micșorează viteza de curgere. Acești doi factori acționează deci unul contra altuia. Trebuie deci observați și respectați o serie întreagă de factori pentru a asigura condiții optime la alcalizare prin scufundare.

X.1.7. Analiza foilor de celuloză alcalizată

Pentru controlul uniformității alcalizării este suficient să se scoată după stoarcere o foaie de celuloză din mijloc și să se efectueze analiza acesteia. Metoda elaborată de Ringström și colaboratori constă în aceea că se împarte foaia în dimensiuni 60×80 cm, după cum arată fig. X.6 în 48 pătrate egale și din mijlocul lor se ștanțează epruvete de probă rotunde. În aceste probe se determină conținutul de alcalii. Rezultatele obținute cu o celuloză cu absorbție rapidă pentru care s-a creat o viteză de umplere cu leșie ideală de 10—12 cm/min se prezintă în tabelul X.1, iar în tabelul X.2 se dă analiza pentru probele unei foi de celuloză înjumătățită introdusă în cadă.

Valorificarea statistică a ambelor tabele permite următoarele observații: foile înjumătățite redau în medie un conținut de alcalii ceva mai mare decât foile întregi și, după cum reiese din valoarea de dispersie înseamnă cu s , conținutul de alcali în foaie este mai uniform.

S-a observat la procesul de scufundare a foilor întregi o formare clară de trepte la marginea de deasupra a pachetelor de foi, precum și o anumită tendință de plutire; pachetele cu foile înjumătățite nu prezintă acest fenomen.

Filtrabilitatea viscozei în cazul foilor întregi este mai puțin bună decât în cazul viscozei din foi înjumătățite. Pentru practică trebuie știut de la care valoare a coeficientului de dispersie nu se mai obține o viscoză corespunzătoare.

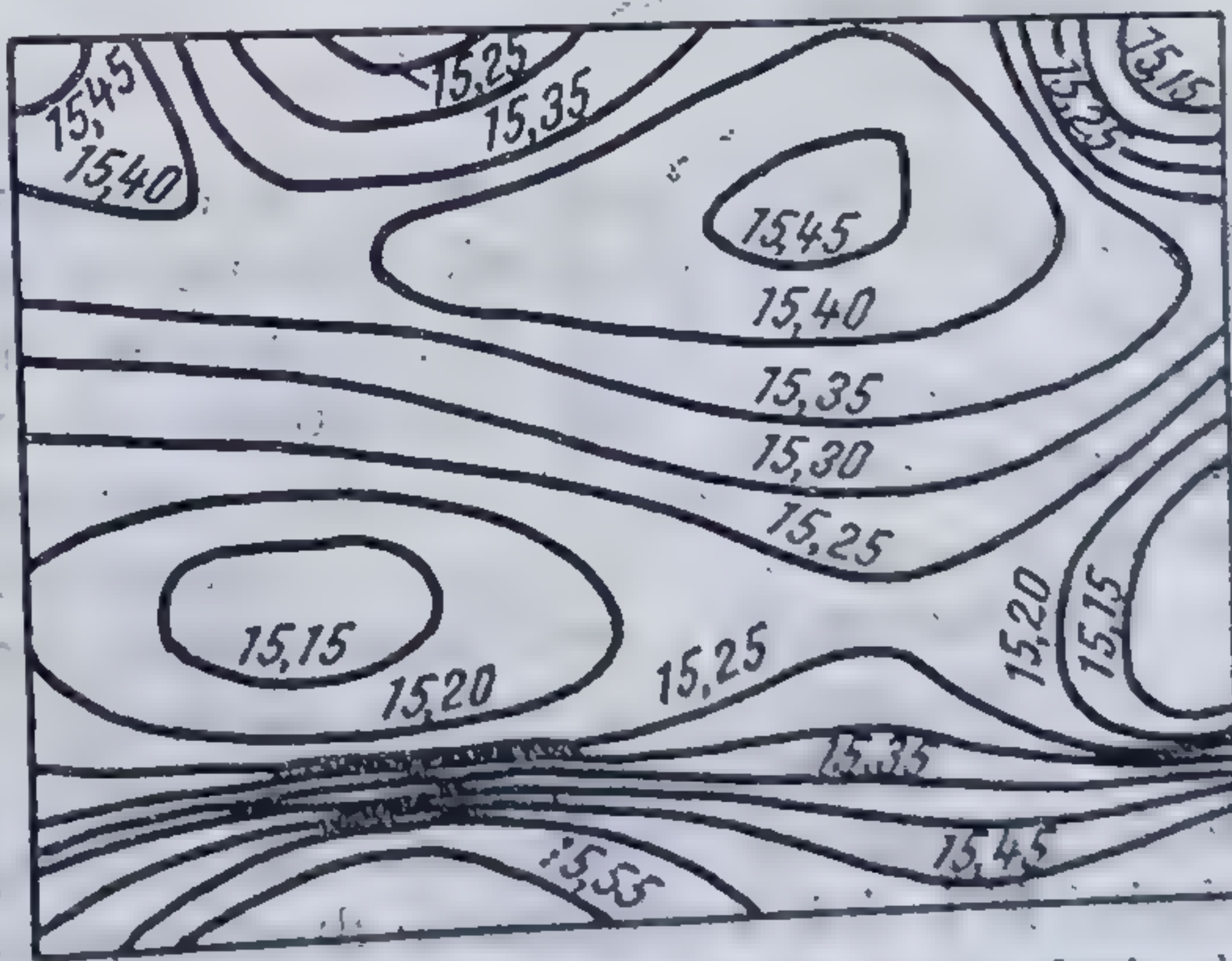


Fig. X.6. Distribuția alcaliilor într-o foaie de celuloză mulată, ca o foaie întreagă redată topografic.

TABELUL X.1

Conținutul de alcalii (g NaOH la 100 g alcaliceluloză) în cele 48 probe dintr-o alcaliceluloză

	1	2	3	4	5	6	7	8	Suma
1	15,39	15,27	15,15	15,25	15,46	15,38	15,41	15,02	122,43
2	15,43	15,42	15,46	15,54	15,49	15,39	15,36	15,30	123,39
3	15,22	15,29	15,22	15,23	15,39	15,35	15,36	15,39	122,45
4	15,21	15,19	15,18	15,18	15,25	15,25	15,16	15,04	121,46
5	15,21	15,16	15,14	15,07	15,30	15,24	15,34	15,42	121,88
6	15,47	15,53	15,59	15,57	15,61	15,49	15,38	15,42	124,05
Suma	91,93	91,86	91,84	91,84	92,50	92,10	92,01	91,59	735,67

Valoarea medie=15,33

TABELUL X.2

Conținutul de alcalii (g NaOH la 100 g alcaliceluloză) în cele 48 probe ale unei foi de celuloză înjumătățită pusă în presa de scufundare

	1	2	3	4	5	6	7	8	Suma
1	15,79	16,07	15,75	15,73	15,78	15,79	15,83	15,81	126,55
2	15,70	15,68	15,73	15,63	15,64	15,75	15,71	16,62	125,44
3	15,76	15,63	15,63	15,58	15,66	15,69	15,70	15,68	125,33
4	15,58	15,68	15,64	15,62	15,67	15,73	15,72	15,70	125,34
5	15,64	15,69	15,67	15,68	15,62	15,71	15,73	15,67	125,41
6	15,64	15,59	15,59	15,72	15,62	15,57	15,56	15,43	125,72
Suma	94,11	94,34	94,01	93,86	93,99	93,22	94,25	93,91	752,79

Valoarea medie=15,68

În baza unei lungi serii de experiențe, Ringström a tras concluzia că coeficientul de dispersie trebuie să fie sub 0,1 și că rezultă tulburări serioase la valori peste 0,3. În același timp apar clar și pete galbene pe foile scufundate și alte simptome ale unei alcalizări necorespunzătoare. Cercetările au arătat că un adaos de numai 0,1% alcaliceluloză scoasă din părțile centrale ale unei foi necorespunzător alcalizate este suficient pentru una fără defect pentru a reduce capacitatea de filtrare a viscozei la 1/7 din valoarea normală. Un adaos de 1% face viscoze practic de nefolosite. O privire de ansamblu foarte clară în ceea ce privește repartizarea de alcali în foaia de celuloză se obține dacă se aplică valorile reunite din tabelul X.1 și X.2 topografic după cum s-a făcut în fig. X.6 și X.7.

O analiză completă executată în forma descrisă durează prea mult, pe de altă parte, este posibil să apară și deficiențe determinate de presă ca de

exemplu cele datorite plăcilor de presare deformate sau dispozitivului de intrare a leșiei construit necorespunzător.

Pentru un control curent este suficientă analiza câtorva probe din părțile centrale ale foilor cufundate în comparație cu mijlocul din probe, care au fost scoase din poziții ușor accesibile pentru leșie, de exemplu, jos lateral.

În funcție de scop, analiza se execută ștanțându-se din foile de alcaliceluloză felii de o mărime care să se potrivească exact într-un vas de filtrare de sticlă (de ex. de 30 cm diametru) așa încît neutralizarea alcaliilor (cu acid sulfuric diluat), spălarea și uscarea să se poată face imediat în acest vas. Prin cîntărire se determină greutatea celulozei și conținutul de alcalii.

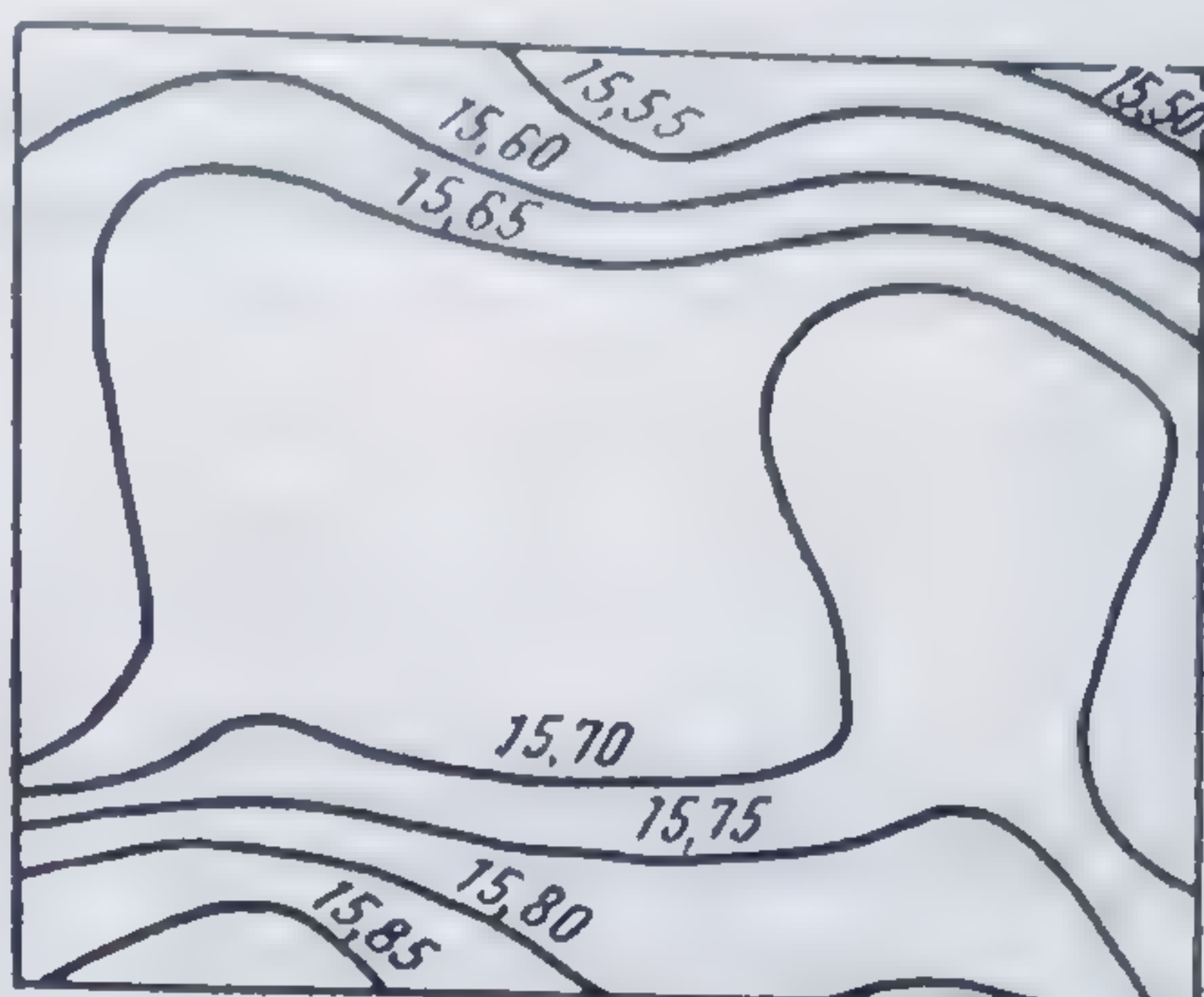


Fig. X.7. Distribuția alcaliilor într-o foaie de celuloză muiată sub formă înjumătățită, redată topografic.

X.2. Alcalizarea prin amestecare

Generalități. La alcalizarea prin înmuiere, celuloza se introduce în recipiente potrivite umplute cu leșie alcalizată și amestecată pînă la omogenizare. Amestecul obținut este dirijat către prese prin care se îndepărtează leșia în exces.

Figura X.8 arată schematic modul de lucru al unei asemenea prese. După cum reiese din figură, amestecul este împins într-un jgheab care se află sub rulourile preseii de stoarcere și apoi este ridicat în sus în spațiul dintre jgheaburile de stoarcere rotative perforate, stoarsă și eliberată de excesul de leșie. Alcaliceluloza rămîne în vas sub o presiune redusă. Stratul de alcaliceluloză formată se scoate printr-un saltăr și este condus la prelucrarea în continuare. Procedul este în principiu con-

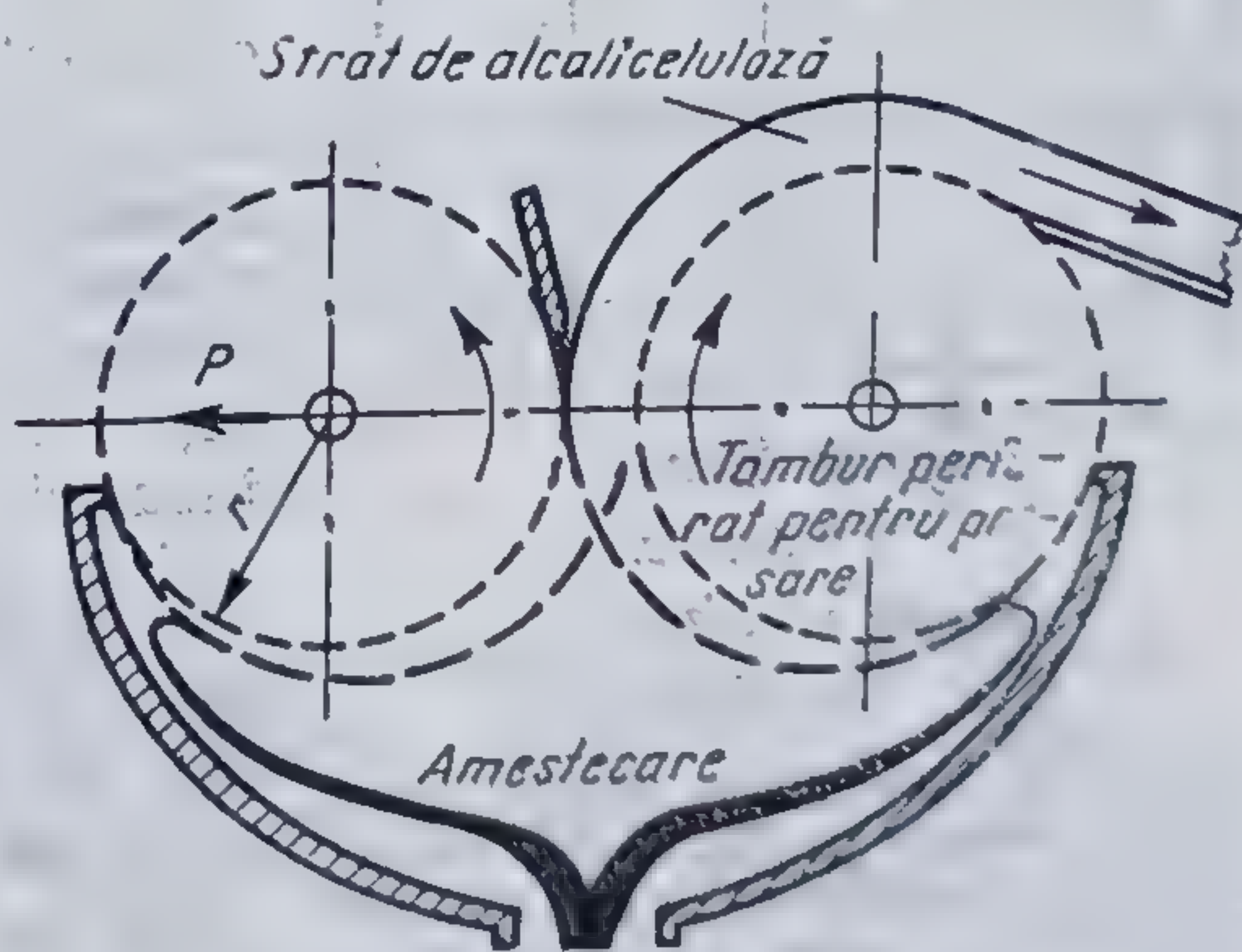


Fig. X.8. Schema îndepărtării leșiei din alcaliceluloză în presa Sund-Impeco.

exemplu cele datorite plăcilor de presare deformate sau dispozitivului de intrare a leșiei construit necorespunzător.

Pentru un control curent este suficientă analiza citorva probe din părțile centrale ale foilor cufundate în comparație cu mijlocul din probe, care au fost scoase din poziții ușor accesibile pentru leșie, de exemplu, jos lateral.

În funcție de scop, analiza se execută ștanțându-se din foile de alcaliceluloză felii de o mărime care să se potrivească exact într-un vas de filtrare de sticlă (de ex. de 30 cm diametru) așa încît neutralizarea alcaliilor (cu acid sulfuric diluat), spălarea și uscarea să se poată face imediat în acest vas. Prin cîntărire se determină greutatea celulozei și conținutul de alcalii.

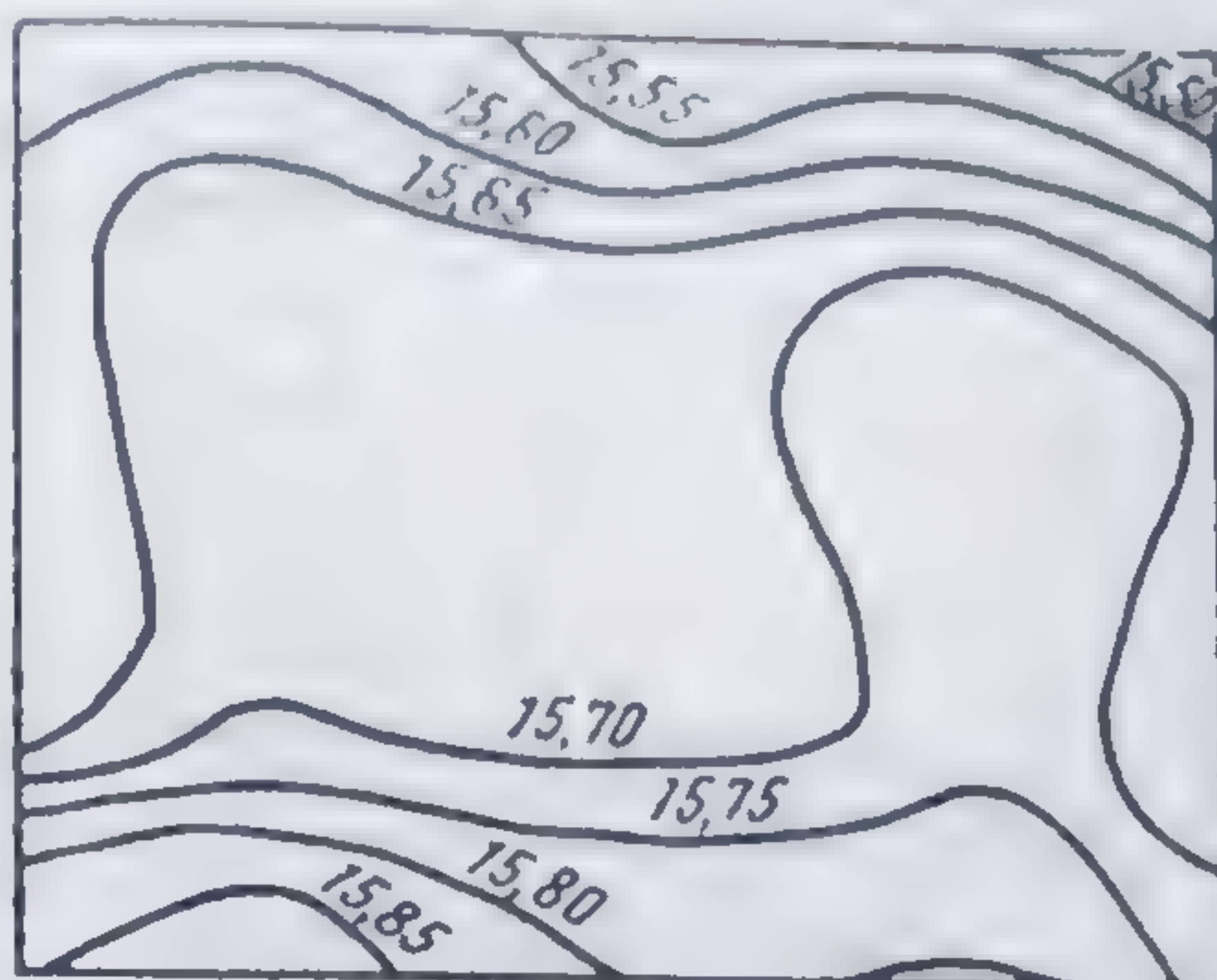


Fig. X.7. Distribuția alcaliilor într-o foaie de celuloză muiată sub formă înjumătățită, redată topografic.

X.2. Alcalizarea prin amestecare

Generalități. La alcalizarea prin înmuiere, celuloza se introduce în recipiente potrivite umplute cu leșie alcalizată și amestecată pînă la omogenizare. Amestecul obținut este dirijat către prese prin care se îndepărtează leșia în exces.

Figura X.8 arată schematic modul de lucru al unei asemenea prese. După cum reiese din figură, amestecul este împins într-un jgheab care se află sub rulourile preseii de stoarcere și apoi este ridicat în sus în spațiul dintre jgheaburile de stoarcere rotative perforate, stoarsă și eliberată de excesul de leșie. Alcaliceluloza rămîne în vas sub o presiune redusă. Stratul de alcaliceluloză formată se scoate printr-un saltăr și este condus la prelucrarea în continuare. Procedul este în principiu con-

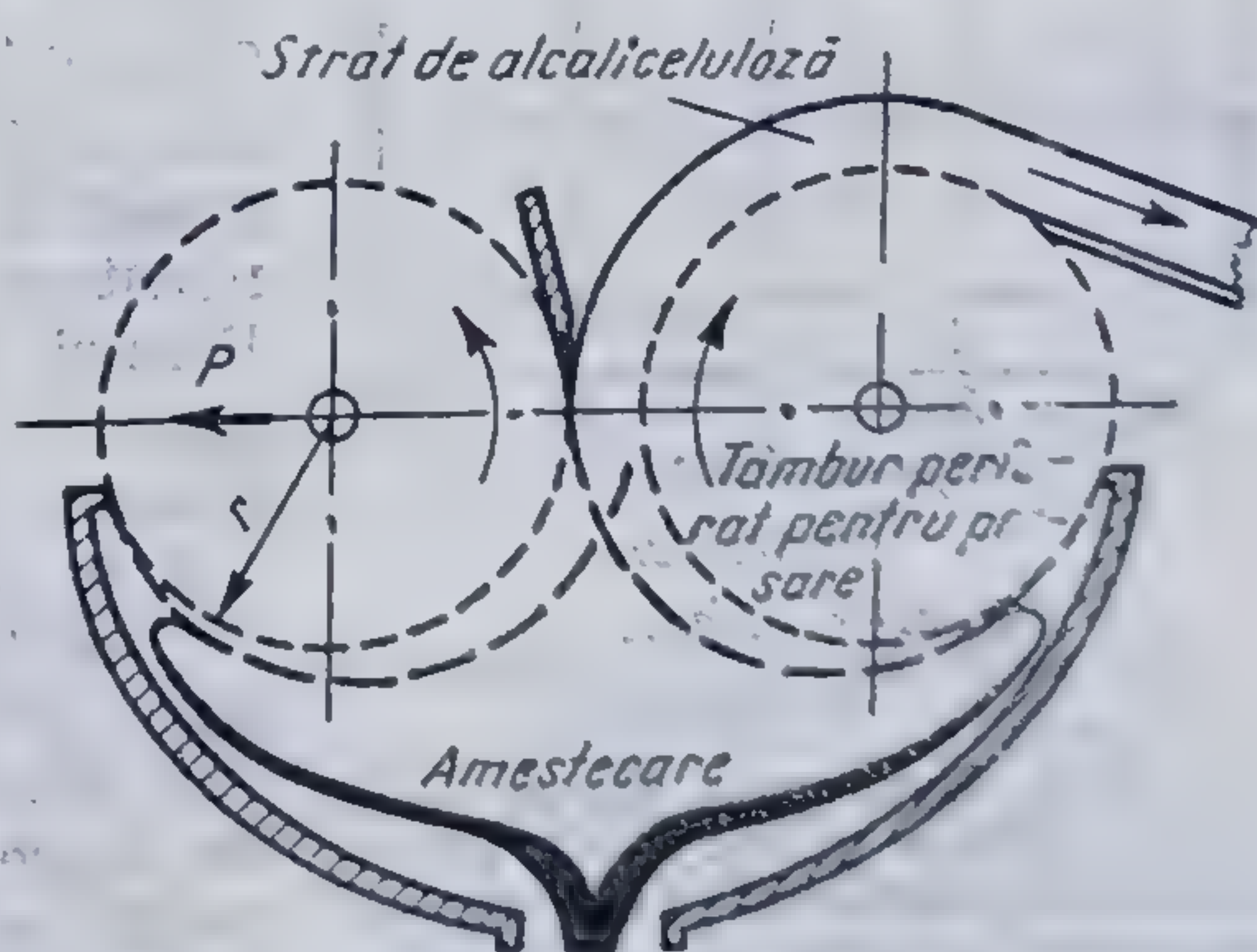


Fig. X.8. Schema îndepărtării leșiei din alcaliceluloză în presa Sund-Impeo.

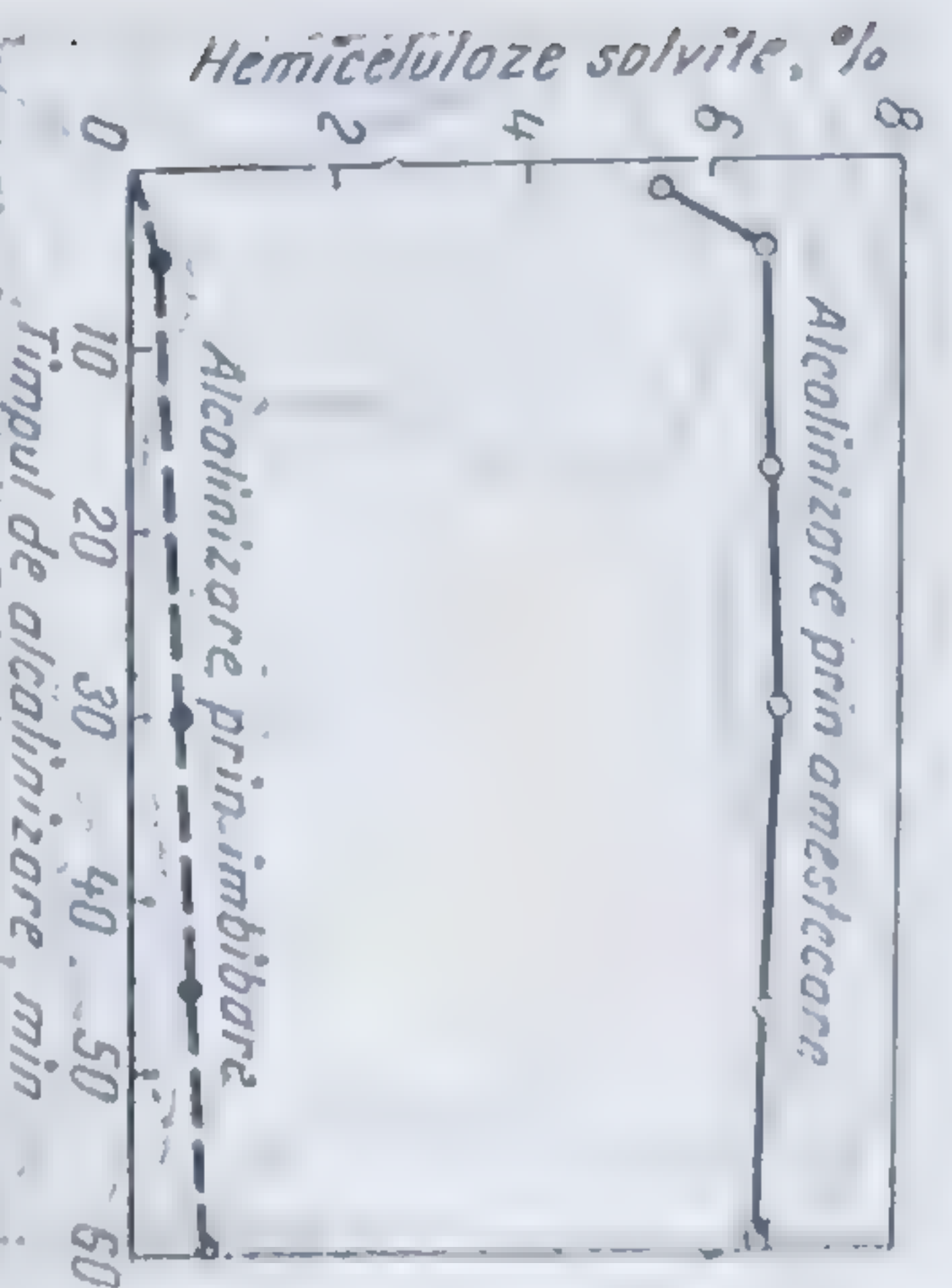


Fig. X.9. Îndepărtarea hemicelulozei la alcalizarea prin scufundare și prin înmuiere (după Dörr).

uniformitatea stoarcerii la care mai este de menționat că diferite celofibre opun mari rezistențe la îndepărtarea excesului de leșie.

După cum reiese din descrierea de la punctul X.1, procesul de scufundare este mult influențat de structura foi de celuloză, în timp ce procesul de înmuiere este funcție de particularitatea fibrelor. Pentru lucru fără deranjamente a preseii și o exploatare optimă a mașinilor este fără îndoială de un interes deosebit comportarea celulozei la defibrare și alcalinizare și în special la evacuarea leșiei către presă așa-zisa transportare la drenaj. La cele mai multe construcții de presă, excesul de leșie este transportat într-un

tinuu. Celuloza se introduce automat în alcalizator și suspensia de alcali-celuloză este condusă automat și continuu către prese, printr-o pompă de dozare.

În afară de modul de lucru continuu, alcalizarea în suspensie are avantajul față de alcalizarea prin scufundare al unei bune îndepărtări a hemicelulozei după cum se vede în figura X.9 [215]. În cazul unei prelucrări ceva mai mare de alcalii [216] alcalizarea prin muire determină anumite dificultăți față de alcalizarea prin scufundare în ceea ce privește

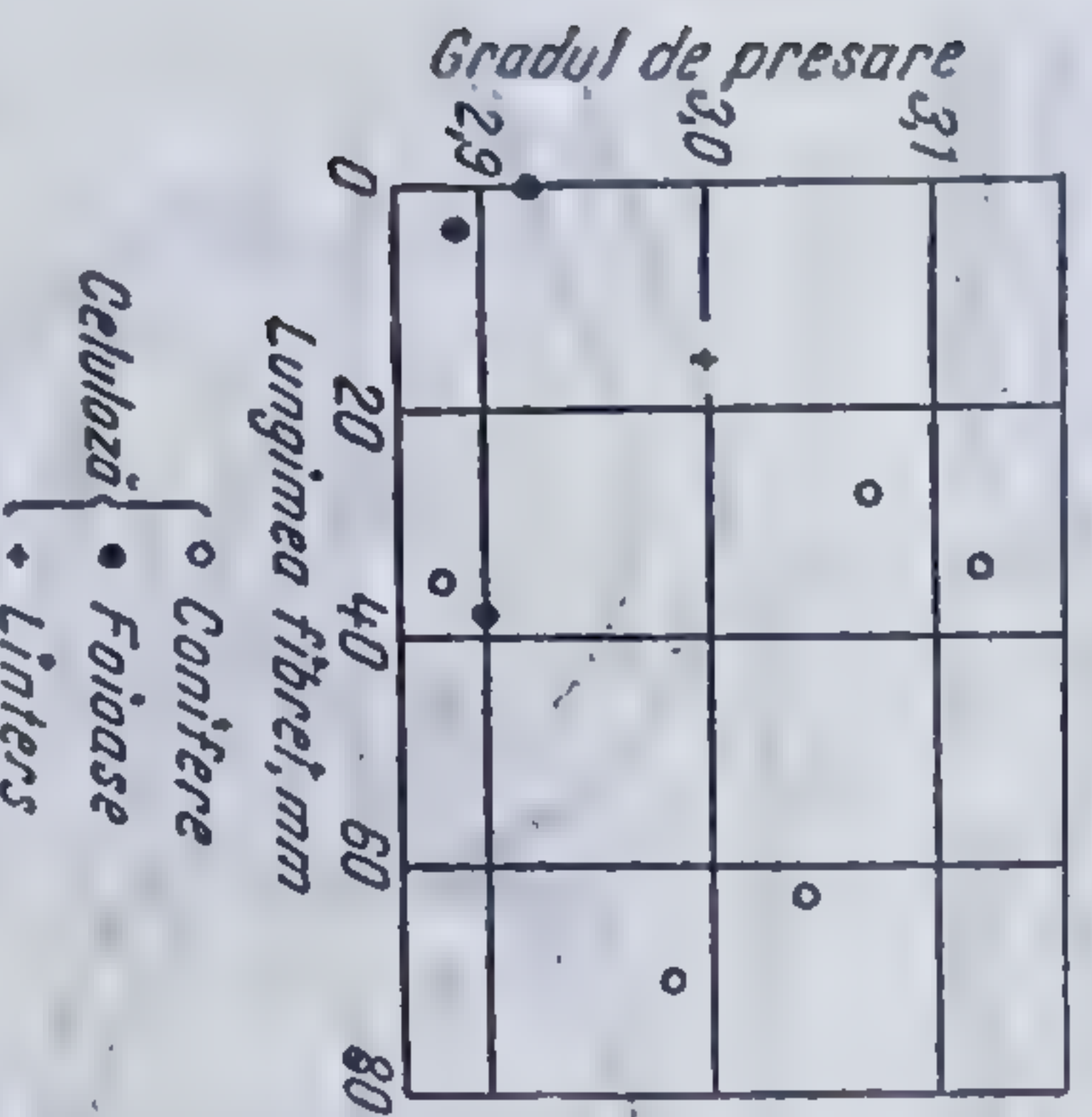


Fig. X.10. Dependenta dintre gradul de presare și distribuția fibrelor după lungime la procedeul de stoarcere în presa de scufundare la stoarcerea prin presare constantă pentru conifere, foioase și linters.

timp destul de scurt și legat de aceasta, este determinat procesul de stoarcere propriu-zis. Este ușor de înțeles că predarea leșiei la diferențe de presare mai mari, constante, cât și la cele mai mari și cu creșteri rapide — numite și cu drenaj — prezintă parametri importanți în cunoașterea celulozei. Nu este însă complet lămurit dacă aceste procedee pot fi puse în separat una de alta. Pe când așa-numitele însușiri de drenare (adică îndepărtarea leșiei la diferențe de presiune mici și practic constante) ale unei celuloze cu fibre lungi prin comparație cu o celuloză cu fibre scurte sunt vizibil superioare, celuloza cu fibre scurte are de multe ori o rezistență ceva mai mică la stoarcere (vezi figura X.10). Acest fapt a fost arătat de Treiber și colaboratorii la o presă continuă de laborator. Presiunea de lucru necesară

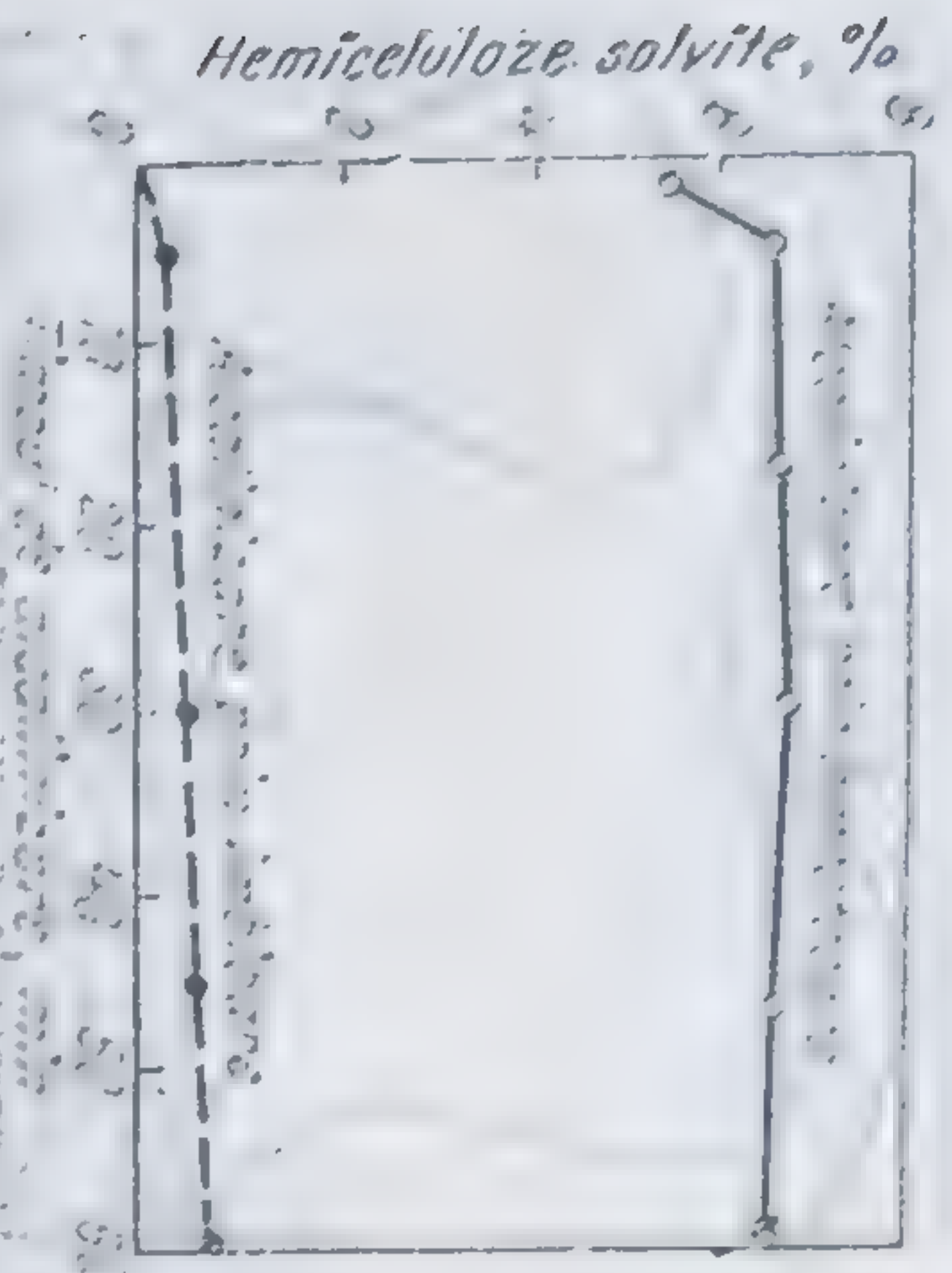


Fig. X.9. Indepărtarea hemicelulozei la alcalizarea prin scufundare și prin înmuiere (după Dörr).

uniformitatea stoarcerii la care mai este de menționat că diferite celofibre opun mari rezistențe la îndepărtarea excesului de leșie.

După cum reiese din descrierea de la punctul X.1, procesul de scufundare este mult influențat de structura foi de celuloză, în timp ce procesul de înmuiere este funcție de particularitatea fibrelor. Pentru lucru fără deranjamente a presei și o exploatare optimă a mașinilor este fără îndoială de un interes deosebit comportarea celulozei la defibrare și alcalinizare și în special la evacuarea leșiei către presă așa-zisa comportare la drenaj. La cele mai multe construcții de presă, excesul de leșie este transportat într-un

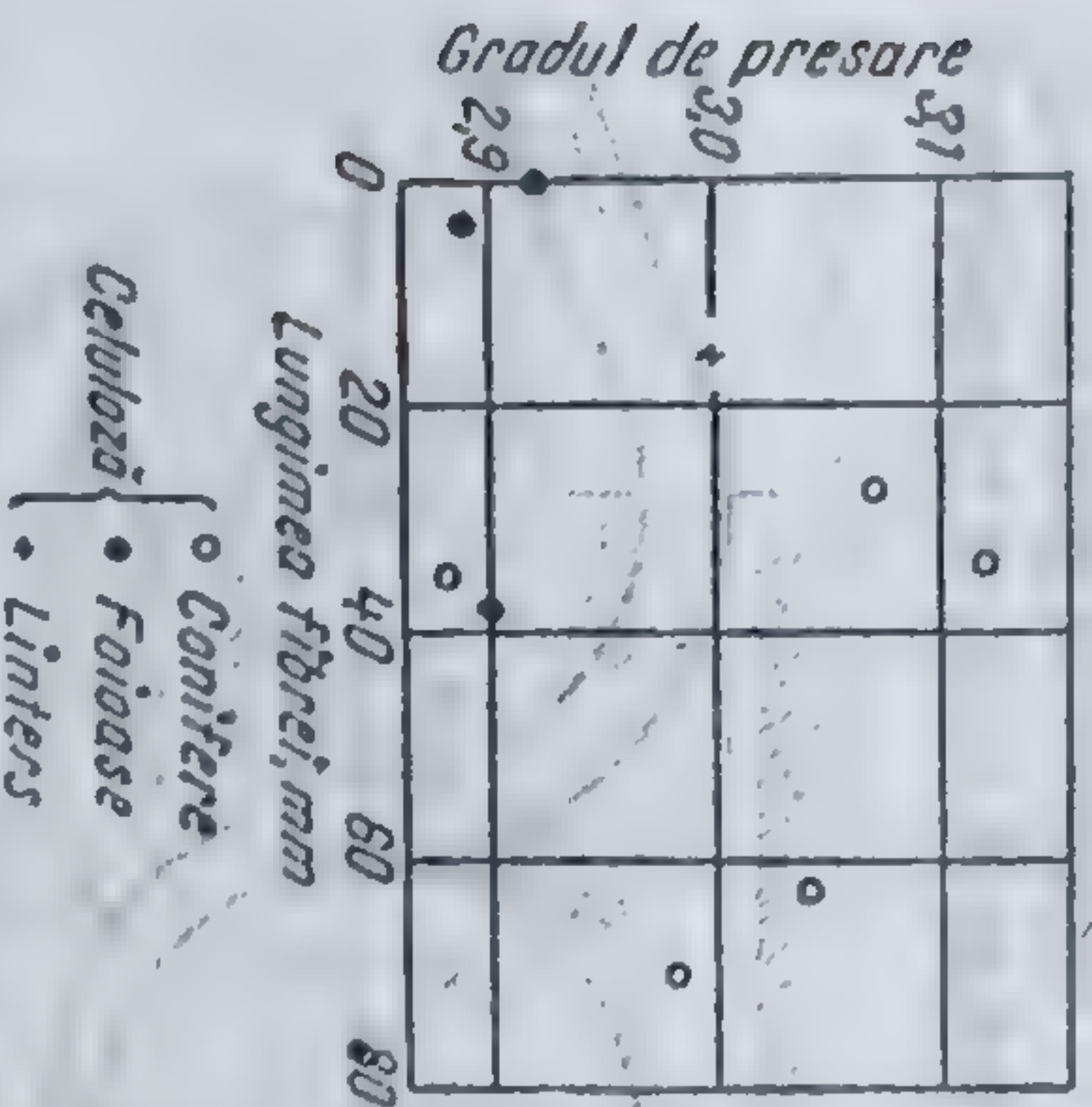


Fig. X.10. Dependenta dintre gradul de presare și distribuția fibrelor după lungime la procedeul de stoarcere în presa de scufundare la stoarcerea prin presare constantă pentru conifere, foioase și linters.

tinuu. Celuloza se introduce automat în alcalizator și suspensia de alcali-celuloză este condusă automat și continuu către prese, printr-o pompă de dozare.

În afară de modul de lucru continuu, alcalizarea în suspensie are avantajul față de alcalizarea prin scufundare al unei bune îndepărtări a hemicelulozei după cum se vede în figura X.9 [215]. În cazul unei prelucrări ceva mai mare de alcalii [216] alcalizarea prin muire determină anumite dificultăți față de alcalizarea prin scufundare în ceea ce privește

timp destul de scurt și legat de aceasta, este determinat procesul de stoarcere propriu-zis. Este ușor de înțeles că predarea leșiei la diferențe de presare mai mari, constante, cât și la cele mai mari și cu creștere rapidă — numite și cu drenaj — reprezintă parametrii importanți în cunoașterea celulozei. Nu este însă complet lămurit dacă aceste procedee pot fi privite separat una de alta. Pe când așa-numitele însușiri de drenare (adică îndepărtarea leșiei la diferențe de presiune mici și practice constante) ale unei celuloze cu fibre lungi prin comparație cu o celuloză cu fibre scurte sunt vizibil superioare, celuloza cu fibre scurte are de multe ori o rezistență ceva mai mică la stoarcere (vezi figura X.10). Acest fapt a fost arătat de Treiber și colaboratorii la o presă continuă de laborator. Presiunea de lucru necesară

pentru stocarea păturii de fibre ce se formează în rulourile de stocare la o vâloare dorită de presare este la celuloza de foioase mai mare decât la celuloza de conifere.

Mathes [217] a mai arătat că la presiunea de umflare, acțiunea ce se opune stocării este la celuloza de conifere mai mare decât la celulozele de fag (fig. X.11). Dar numai lungimea de fibră este singura decisivă, ci și alți factori morfologici joacă un rol. Dispersarea, măcinarea sau conținutul ridicat de fibre zero scad capacitatea de presare a celulozei. Presarea mai proastă se observă și după albirea prea accentuată și adesea, la celuloza umedă.

Aceste observații indică că trebuie făcută deosebirea între noțiunea de procedeu de drenare — adesea numită și *procedeu de filtrație* — și drenare prin presă, numită și *procedeu de stocare*.

Prezintă importanță și capacitatea de dispersare a celulozei în leșie deoarece de aceasta depinde uniformitatea alcalicelulozei dacă ea conține aglomerări, atunci stocarea decurge neregulat, presiunea de leșie variază mai mult și se obține o pătură de alcaliceluloză neuniformă. Aceste aglomerări prezintă adesea o altă reținere de alcali, sînt greu de defibrat în pătura stoarsă și dau adesea în xantat porțiuni albe.

Numeroase construcții de prese lucrează în condiții optime numai într-un domeniu limitat [218] așa că trebuie avute în vedere însușirile specifice ale celulozei fie prin schimbarea timpului de rămînere în baie și deci a debitului instalației, fie prin menținerea constantă a suspensiei de fibre. Din această cauză consistența suspensiei K — care nu trebuie considerată identică cu concentrația de alcalizare — este încă o mărime caracteristică. Schimbări de consistență pot interveni și cînd, de exemplu, dispozitivul de transport al celulozei este greșit dozat.

Cît privește concentrația suspensiei, se întrebunează în general celuloze cu fibre lungi în concentrații de 3,5—5% α -celuloză în suspensie, sau celuloza cu fibre scurte în concentrații pînă la 7%. Concentrații prea joase duc în special la celulozele cu fibre scurte la pierderi importante de fibre [219]. Concentrațiile leșiei sînt între 17 și 20% NaOH adesea aproape de concentrația întrebunțată la alcalizarea prin scufundare. Temperatura între 33 și 55 °C, în general este în jur de 40 °C.

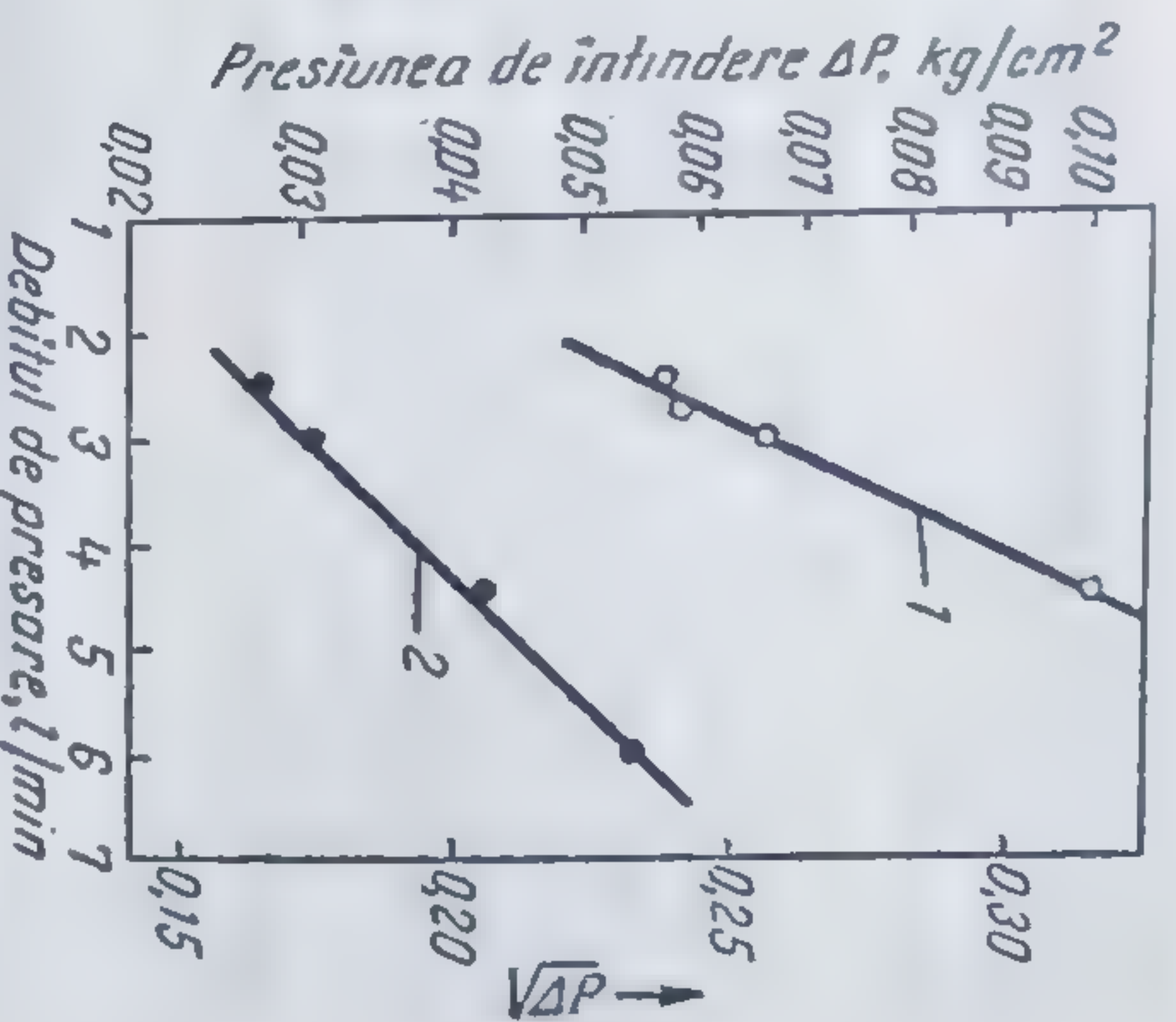


Fig. X.11. Modificarea presiunii bătăi în funcție de debitul de celuloză care la un conținut de celuloză menținut constant din alcaliceluloză cu fibra scurtă și lungă. Temperatura suspensiei 40 °C, concentrația suspensiei 4% α -celuloză în alcaliceluloză 33%.

1 — celuloză de eucalipt; 2 — celuloză din pin sudic.

X.3. Agenții chimici folosiți în fabricarea fibrelor tip viscoză

Alături de materia primă de bază, celuloza, se mai întrebuințează pentru producerea fibrelor tip viscoză, hidroxidul de sodiu pentru alcalinizare și apoi la dizolvare, sulfura de carbon în operația de xantogenare, acidul sulfuric și sărurile lui la filare. În plus se consumă o cantitate considerabilă de abur, energie electrică și apă, factori de care trebuie ținut seama la alegerea locului de construire a fabricilor.

În tabelul X.3 sint cuprinse date privitoare la consumul de materii prime și auxiliare pentru 1 tonă de fibră celulozică tip viscoză.

TABELUL X.3

Materiale	Consumul de materii prime și auxiliare, la 1 tonă fibră, tip viscoză	
	Consumul pentru 1 t	
	Mătase	Fibre scurte
Celuloză, în t:		
— cu 92% α -celuloză și 12% umiditate	1,17—1,20	1,14—1,17
— calculată în celuloză absolut uscată cu 90%	1,108	1,03—1,067
Hidroxid de sodiu, în t		
— cu 92% NaOH	0,92—1,02	0,898—0,962
— calculat 100% NaOH	0,86—0,94	0,765—0,875
Sulfură de carbon, t	0,32—0,353	0,25—0,30
Acid sulfuric 100%, t	1,30—1,50	1,20—1,50
Abur, t		
— la procesul tehnologic	40	45
— la încălzire și ventilație	32	10
Energie electrică, kWh:		
— la procesul tehnologic	5 400	1,740
— la încălzire și ventilație	1 600	200
— la iluminat	400	60
Frigorii, kcal/t	120 000	80 000, 0,9
Apă, m ³	1,1	

Celuloza utilizată la fabricarea fibrelor tip viscoză se poate prezenta sub diferite forme: foi, suluri sau fulgi, în funcție de natura instalațiilor de mercerizare.

Soda caustică folosită în industria viscozei trebuie să fie obținută prin metode electrochimice, pentru ca să conțină o cantitate minimă de săruri, deoarece în timpul alcalizării, acestea provoacă reducerea umflării celulozei în leșie și pot fi inițial reținute de celuloză. La noi în țară, industria de viscoză utilizează hidroxid de sodiu solid, obținut la Turda, Borzești sau Rm. Vlcea, pe cale electrolitică.

Impurități care pot proveni din materia primă, adică clorură de sodiu, carbonatul de sodiu și fierul, sint dăunătoare calității firului și produc

difficultăți în procesul tehnologic. Clorura de sodiu peste 2% împiedică imbibarea uniformă a celulozei și accelerează maturarea viscozei. Hidroxidul feric și în special cel feros, fiind ușor absorbiți de celuloză din soluția de hidroxid de sodiu folosiți, măresc viteza de prematurare și îngreunează filtrarea soluției de viscoză. Un procent mai mare decât 2,5% carbonat de sodiu are acțiune dăunătoare asupra procesului de imbibare a celulozei și asupra xantogenării.

Consumul specific este de circa 350 kg pe tona de fibră, iar în fabricile cu recuperare de sulfură poate scădea până la 200 kg/pe tonă.

Din cauza pericolului de explozie și a toxicității, în fabricile unde se produce sau se folosește sulfură de carbon, trebuie luate măsuri stricte pentru a se evita accidentele.

Sulfura de carbon se depozitează în rezervoare din tablă de oțel așezate în bazine de beton pline cu apă și se trimite pe conducte cu apă sub presiune.

Sulfura de carbon se transportă în general, sub un strat de apă, cu cisterne speciale termoizolate. În ultimul timp, în locul apei, se folosește din ce în ce mai mult gazul inert.

Fiecare întreprindere producătoare de fibre artificiale are ca instalație anexă o unitate pentru producerea sulfurii de carbon.

La întreprinderile vechi din țara noastră se folosește procedeul clasic cu retorte, care utilizează sulf sau mângal, iar la C.F.A. Brăila se întrebunțează procedeul electrotermic, bazat pe principiul încălzirii directe, chiar în masa lui, a amestecului de sulf și mângal sau cocs, în interiorul sobei de reacție [220].

În fig. X.12 este prezentată schema acestei instalații [221].

Acidul sulfuric utilizat la prepararea băii de filare trebuie să fie pur, de aceea se folosește acid sulfuric monohidrat, fabricat prin procedeul de contact.

Modificatorii sînt substanțe ce se utilizează în special la fabricarea fibrelor tip viscoză cu caracteristici îmbunătățite, cum sînt cordurile de mare rezistență și celofibrele superioare [1]. Unii modificatori, ca de exemplu cei pe bază de amine grase etoxilate sau poliglicoli, se adaugă în viscoză, conferindu-i fibrei proprietăți superioare, iar alții cum sînt cei pe bază de sulfat de lauril-piridină se introduc în baia de filare pentru reducerea tensiunii superficiale și îmbunătățirea filării. Modificatorii pot fi împărțiți în 5 categorii și anume :

- a — compuși care conțin azot ;
 - b — compuși care nu conțin azot (polietilenglicoli) ;
 - c — compuși etoxilați care conțin azot ;
 - d — compuși etoxilați care nu conțin azot ;
 - e — alți compuși.
- a — Dintre compușii care conțin azot se folosesc frecvent mono și trietanol aminele, compușii quaternari de amoniu ; amide, amino-amide și compuși de azot heterociclici [221—229]. Acești modificatori se folosesc

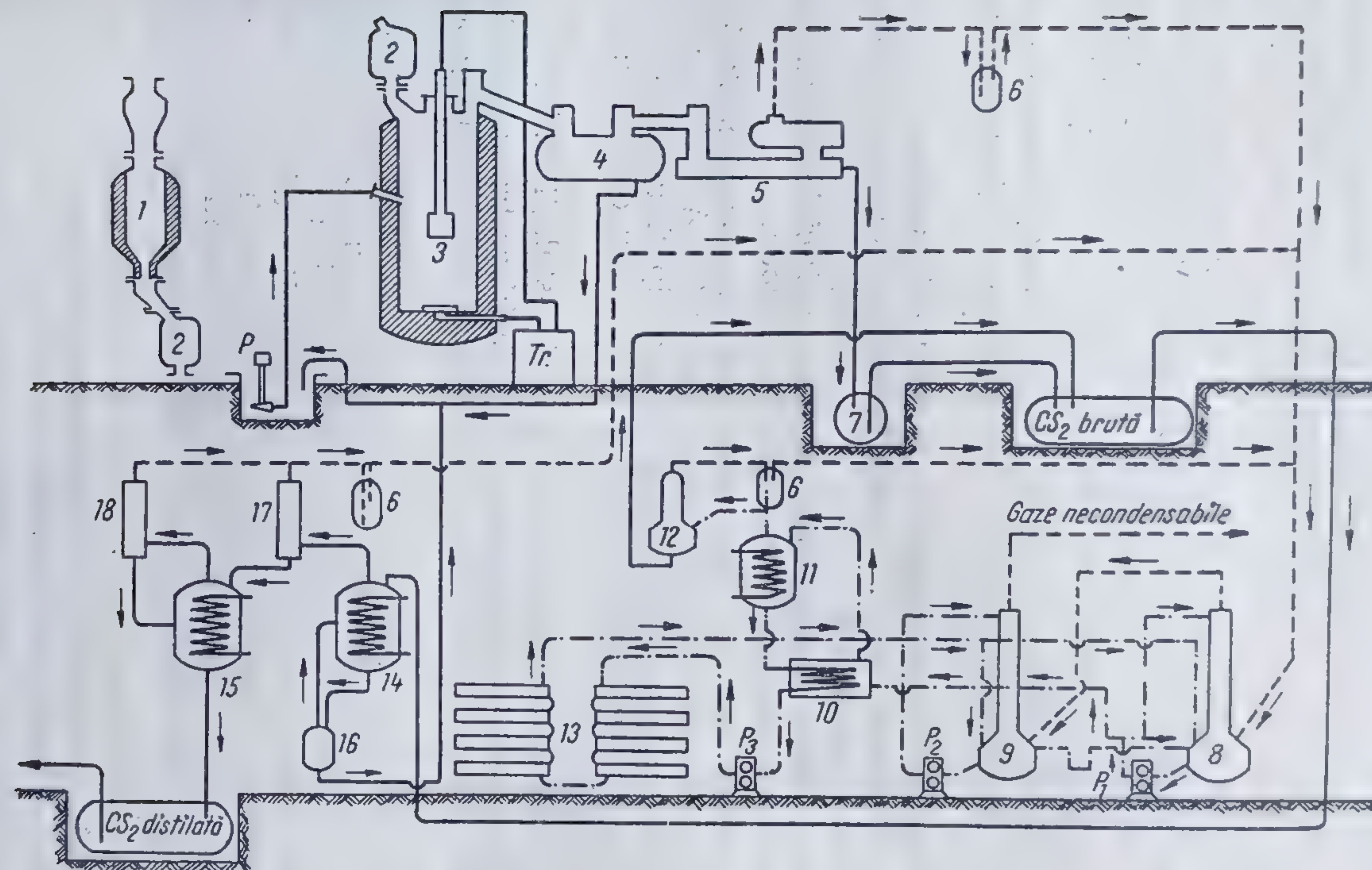


Fig. X.12. Schema fabricării sulfurii de carbon după procedeul electrotermic :

1 — calcinator; 2 — container cu mangan; 3 — retorta electrotermică; 4 — separator de sulf; 5 — condensator; 6 — închidere hidrostatică; 7 — rezervor de zi; 8, 9 — absorbere cu ulei; 10 — schimbător de căldură; 11 — încălzitor cu ulei; 12 — condensator; 13 — răcitor de ulei; 14, 15 — blaze de distilare; 16 — separator de sulf; 17, 18 — condensatoare; P_1 , P_2 , P_3 — pompe; p — pompa pentru sulf.

la obținerea firelor cord și a celofibrelor cu rezistență superioară care sînt numite și fibre total manta. Se urmărește să se obțină fire cu secțiuni cît se poate de circulare. O secțiune rotundă indică că procesul de coagulare s-a desfășurat deosebit de uniform și repede în baia de filat. Aproape pretutindeni se consideră că o structură de manta se formează atunci cînd la nașterea fibrei, datorită pătrunderii prin difuzie a ionilor de zinc, are loc o transformare intermediară a xantogenatului de sodiu și celuloză în sarea de zinc a xantogenaților de celuloză. Alte teorii pornesc și de la premiza că acești agenți permit într-un fel oarecare ionilor de zinc să pătrundă aproape prin întreaga secțiune a filamentului în curs de formare, mai înainte ca prin difuzia ionilor de H, pH-ul să fie redus așa de mult, încît prin scindarea xantogenatului să nu mai stea la dispoziție grupe capabile să reacționeze cu ioni de zinc. Cu alte cuvinte, agenții de modificare ar trebui să frîneze difuzia ionilor de hidrogen, în schimb însă să nu împiedice difuzia ionilor de zinc [230].

D. K. Smith [231] care se refera la acțiunea aminelor susține părerea că între agenții de modificare, ioni de zinc și tritiocarbonatul de sodiu al viscozei se formează un complex solubil, care este stabil într-un domeniu de pH vast. Ioni de zinc legați în acest complex ar putea să ajungă în acest mod pînă în interiorul fibrelor în curs de formare.

b — Dintre compuși ce nu conțin azot, care posedă un efect de modificare important, se utilizează în mare măsură polietilenglicoli. Potrivit cercetărilor lui Schmiedeknecht și Klare [232], precum și ale lui Sevcenko și colaboratori [233], cel mai favorabil se comportă poliglicoli cu masa moleculară de 1 000—1 200.

Sînt indicați de asemenea esteri ai acizilor dicarboxilici [234] precum și ciclohexanona [235]. O teorie care explică modul de acționare al polietilenglicolilor se bazează pe bazicitatea atomilor de oxigen în legătură cu esterii [236]. Se admite că din lanțurile de polietilenoxizi, datorită formării unei sări de oxoniu, se formează o rezervă de alcalii. În acest fel, ioni de hidrogen sînt captați în mod continuu, ceea ce asigură ionilor de zinc înțietatea față de ioni de hidrogen și astfel se permite formarea sării de zinc a xantogenatului de celuloză.

c — Experiențele favorabile ce au fost făcute cu oxizii de polietilene au fost un îndemn să se utilizeze agenți de modificare cu conținut de azot în amestec cu poliglicoli. Se folosesc derivații de amoniac etoxilați [237], apoi produși de transformare ai etilendiaminei cu propilenoxid, care sînt ulterior condensați mai departe cu etilenoxid și propilenoxid [238].

d — Dintre acești compuși etoxilați fără azot pot fi indicați acizii grași etoxilați, esterii acizilor grași, alcoolii grași și alți alcooli (alcoolul benzilic).

Se folosesc de asemenea ca modificatori și produși de etoxilare a fenolului și *p*-difenolului [239]. Foarte interesantă este observația lui Schmiedeknecht și Klare [232] potrivit căreia aminele influențează rezis-

tenta, și poliglicoli alungirea filamentelor. Din această cauză în practică se lucrează frecvent cu amestecuri de amine și poliglicoli.

e — Observația că viscoza eliberată de produșii secundari cu conținut de sulf, când este filată, nu mai permite obținerea de supercord, a condus la ideea introducerii în viscoză de substanțe cu conținut de sulf peste procentul obișnuit. S-a arătat că cele mai simple substanțe care pot fi folosite în acest scop sînt sulfura de amoniu [240] și tritiocarbonatul de sodiu [241].

Premiza că produșii secundari cu conținut de sulf ai viscozei respectiv CS_2 , pot să reacționeze cu aminele folosite ca agenți de modificare și că efectul de modificare propriu-zis se datorează produșilor de reacție astfel obținuți, a condus la prepararea unor săruri solubile ale acidului ditiocarbaminic la care azotul a fost substituit, ca de exemplu metilditiocarbaminat de sodiu sau ciclohexil-ditiocarbonat de sodiu [242]. Această metodă este utilizată în practică atunci când se întrebuițează ca agenți de modificare ciclohexilamine sau ciclohexilamină alchilată. În acest scop înainte de a fi introduse în viscoză, aceste substanțe sînt transformate cu sulfură de carbon.

X.4. Alcaliceluloza. Modul de obținere

Dacă se mercerizează celuloza, adică se tratează cu leșie de sodiu, atunci se stabilește un echilibru între celuloză și leșie. Situația acestui echilibru este în funcție de concentrația și temperatura leșiei și de structura celulozei. În aceste situații celuloze native, mercerizate și regenerate, prezintă echilibre diferite.

Celuloza primește din faza lichidă hidroxid de sodiu și apă. Materialul astfel format, conține hidroxidul de sodiu în parte absorbit cu soluție și în parte legat chimic.

Pentru stabilirea echilibrului este necesar a se separa lichidul impregnat de alcaliceluloză propriu-zisă. În acest scop au fost dezvoltate trei procedee și anume: spălarea alcalicelulozei stoarse cu alcool etilic, calcularea hidroxidului de sodiu legat prin diferență față de concentrația leșiei și așa-zisa metodă a resturilor.

Metoda de spălare a fost propusă de Gladstone [242]. El presupune că baza legată de celuloză nu se schimbă în urma tratării cu alcool etilic și că baza nelegată se dizolvă complet. Din aceste experiențe a rezultat că 2 moli $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ leagă 1 mol NaOH . La același rezultat au ajuns mai târziu Rassow și Wolf [243].

Calculul bazei legate din scăderea concentrației leșiei de impregnare pornește de la Viewig [244]. Pentru acest procedeu de fixare trebuie făcute ipotezele că la echilibru, apa de gonflare a celulozei posedă aceeași concentrație în NaOH ca soluția exterioră și că, celuloza nu leagă apa care

nu dizolvă alcalii. Dacă se consideră hidroxidul de sodiu primit de 100 g celuloză ca funcție de conținutul de hidroxid de sodiu al leșiei de impregnare, se obține o curbă caracteristică (cunoscută drept curbă Viewig) din care reiese că primirea de hidroxid de sodiu nu crește mereu cu concentrația leșiei ci stăionează la concentrația de scufundare a leșiei între 15 și 24% pentru a se urca

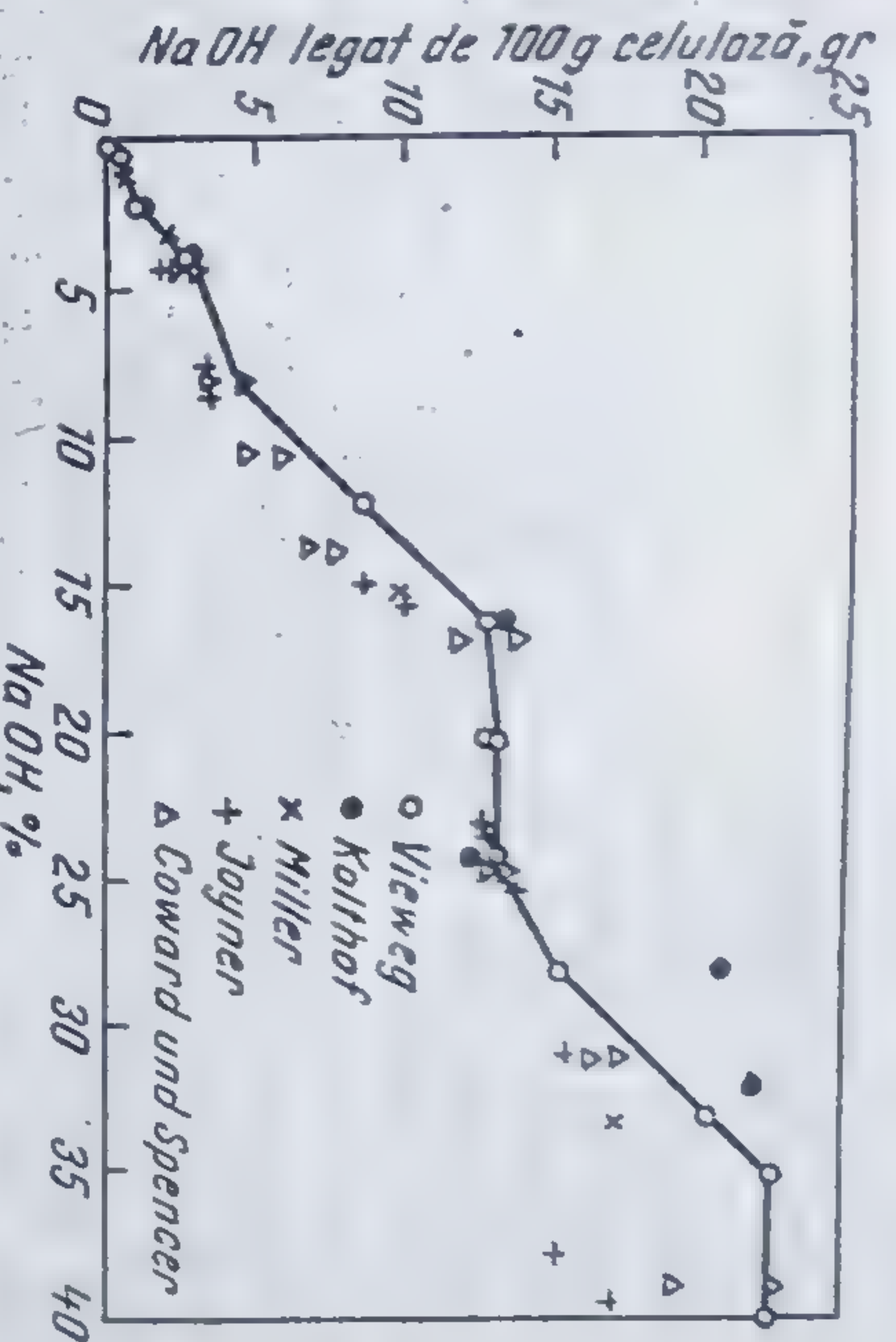


Fig. X.13. Legarea hidroxidului de sodiu de către bum-bac după diferiți cercetători (Clibbens).

din nou deasupra acestei concentrații. Repetarea acestor experiențe de către mai mulți cercetători a dus la același rezultat, după cum arată fig. X.13. În partea orizontală a curbelor sînt primite de 100 g celuloză 13 g NaOH, cum se vede din figură. Aceasta corespunde din nou unei relații de 2 moli $C_6H_{10}O_5$ la 1 mol NaOH. Rezultatele lui Viewig corespund deci rezultatelor lui Gladstone după metoda de spălare.

X.4.1. Degradarea celulozei înainte de alcalizare

Degradarea celulozei înainte de alcalizare, se poate produce pe cale mecanică [245—250] sau pe cale chimică. Descompunerea mecanică poate fi produsă prin procese de măcinare (există și cercetări asupra unei descompuneri cu ajutorul undelor ultrasonice [251—254]). În ceea ce privește degradarea chimică aceasta se poate produce cu mijloace hidrolizante [255—258] și oxidante [259—262]. S-a studiat și o descompunere enzimatică [263—264]. Jurisch [265] este de părere că o depolimerizare efectuată înainte de alcalizare nu poate fi dusă fără dezavantaje atât de departe încît o altă descompunere printr-un proces ulterior să poată fi total exclusă.

X.4.2. Degradări în timpul alcalizării

În timpul alcalizării celulozei se poate produce o degradare a macromoleculei prin creșterea temperaturii leșiei, prin creșterea suspensiei sau pastei și prin adăugarea de substanțe oxidante în leșia de imersie sau a suspensiei.

X.4.2.1. Degradări datorite temperaturii ridicate a leșiei

Așa cum a menționat Weltzien, Stollmann și Schotte [266] are loc la alcalizarea celulozei — chiar dacă aceasta este efectuată la temperaturi joase, obișnuite în practică — o disociere a moleculelor în lanț. La mercurizarea industrială a celulozei, după Rogovin [267] are loc o reducere a gradului de polimerizare în medie cu 10%. Weltzien, Stollmann și Schotte nu sînt de părerea mai sus exprimată, după care acest efect ar fi produs de o hidroliză alcalină. Ei sînt de părere, că această descompunere este produsă de cauze mecanice, presupunînd că umflarea produsă de leșie care poate să se răspîndească în zone amorfe de fibre, a lanțurilor de molecule atît de mult, încît de pildă macromoleculele care sînt sollicitate din zone intercristaline prin mobilitatea unghiului de valențe, respectiv forțele valenței principale, ajung la o rupere a acestor lanțuri. După cercetările lui A. Brassard [268], oxigenul din aer înglobat în leșie este cauza descompunerii lanțului în timpul alcalizării și poate forma cu leșia compuși peroxidici foarte reactivi, ca NaOH , respectiv Na_2O_2 . Cantitatea de oxigen, care poate fi primită de leșie, depinde de solubilitatea leșiei în funcție de concentrația ei și de temperatură și acest lucru este din nou condiționat de felul formei de hidrat, în care există soda caustică în condițiile existente (concentrație și temperatură). La concentrații la carei există hidrați cu un conținut mare de apă, leșia posedă o capacitate de dizolvare redusă pentru oxigenul din aer, în aceste cazuri poate avea loc, în mod corespunzător o descompunere redusă a gradului de polimerizare. Aceste relații sînt situate la concentrații de leșie de peste 28%. La concentrații de leșie de 20—24% soda caustică se află în special hidratată sub formă de monohidrați; corespunzător acestuia există aici cea mai mare capacitate de dizolvare și cu aceasta și cea mai puternică depolimerizare. În legătură cu

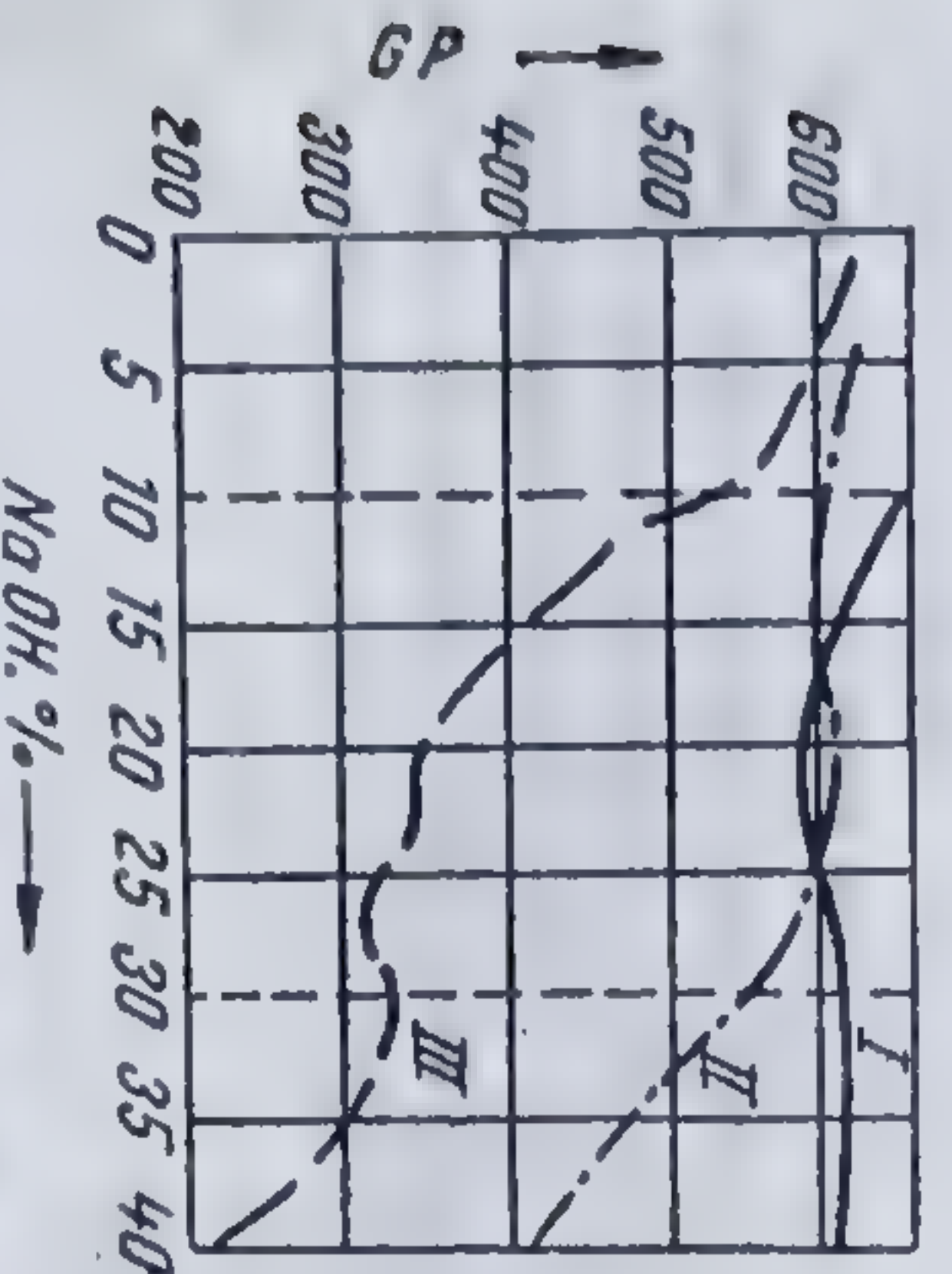


Fig. X.14. Gradul de polimerizare a alcelcelulozei în suspensia de fibre cu concentrații crescînde de hidroxid de sodiu, în prezență de :
I — oxigen din aer; II — hemiceluloză; III — apă oxigenată (după Brassard).

aceasta, trebuie să se menționeze, că depolimerizarea care urmează la alcalinizare depinde și de conținutul de leșie în hemiceluloze. De fapt influența hemicelulozelor este neglijabilă în domeniul concentrațiilor de leșie, care se iau în considerație în practică și la temperatura obișnuită. La concentrații mai înalte, depolimerizarea se accelerează considerabil în prezență de hemiceluloze (fig. X.14).

Această descoperire deosebită este explicată de A. Brassard prin legarea puternică a apei la hemiceluloză datorită căreia are loc la această concentrație a sodei caustice formarea de hidrați

cu un conținut mare de apă și cu aceasta, oferă o capacitate de dizolvare mărită pentru oxigenul din aer.

Alte cercetări au arătat, că viteza de descompunere ca și gradul de descompunere depind în mare măsură de temperatură și anume viteza de descompunere și gradul de descompunere cresc odată cu creșterea temperaturii. Totuși trebuie menționat, că o descompunere suficientă în practică, în măsura în care s-ar exclude prematurarea alcalicelulozei nu se poate obține la temperaturi sub 50—60 °C.

La o temperatură de 60 °C și la o durată de alcalizare de 2 ore, Wellzien, Stollmann și Schotte au găsit la bumbac o scădere a gradului de polimerizare de la 2 200 la 1 500, deci cu 30%.

Rogovin [267] consideră în special la procedeul de alcalinizare în suspensie din cauza densității joase obișnuite aici, această metodă de depolimerizare din cauza consumurilor mari de energie necesară pentru încălzirea leșiei, ca nerentabilă. În afară de aceasta, Rogovin mai precizează faptul că o cantitate ridicată de bioxid de carbon din aer, la temperatură înaltă, este primită de leșie, datorită căreia alcaliceluloza se impurifică cu carbonat, ceea ce aduce mai târziu dezavantaje în viscoză și la filarea ei.

X.4.2.2. Descompunerea prin aerisirea pastei

Zelwolle Lenzig A—G [269] a încercat un procedeu, de degradare a celulozei prin aerisirea suspensiei sau a pastei la mișcare mecanică corespunzător de intensă. Raportul celuloză-leșie în leșia pastei este fixată aici la 1 : 40 și conținutul de alcalii a leșiei pastei este de 250 g NaOH la litru. La o aerisire obișnuită a pastei s-au obținut la 4 celuloze cercetate, gradele de descompunere redacte în tabelul X.4.

TABELUL X.4

	GP la celuloză			
	I	II	III	IV
Celuloză	784	812	808	674
Alcaliceluloză în timpul amestecului în suspensie	$\left\{ \begin{array}{l} 699 \\ 603 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 678 \\ 552 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 712 \\ 511 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 603 \\ 510 \end{array} \right.$
Alcaliceluloză	443	420	417	410

Descompunerea diverselor celuloze prin aerisirea pastei
(după Kleinert și Mössner)

Cercetările au fost efectuate de Kleinert și Mössner. În timpul tratării s-au luat după aceleași durate probe de celuloză alcalină și s-a determinat gradul lor de polimerizare.

Din tabel se vede că prin aerisirea pastei de alcaliceluloză se poate obține pentru practica de funcționare o scădere suficientă a gradului de polimerizare. Trebuie menționat faptul că la acest procedeu abia de se va putea evita reținerea unei cantități însemnate de CO₂ din aer.

X.4.2.3. Degradarea prin adaos de agenți de oxidare în leșia de alcalinizare — Prematură chimică

Descompunerea oxidativă a celulozei se poate combina cu procesul de alcalizare în suspensie sau în pastă când este garantat un contact intim al celulozei cu oxidantul.

Descompunerea oxidativă în timpul alcalizării se deosebește de procesul anterior prin aceea că oxidarea se produce într-un mediu puternic alcalin. În consecință, se formează într-o măsură mare produse de transformare cu caracter acid. În măsura în care se formează prin oxidare configurații labile, acestea constituie în mediul alcalin existent numai stadii intermediare, care duc la ruperea lanțurilor. În rest, produsul de oxidare reprezintă un amestec de celuloze nemodificate și depolimerizate ca și prin oxidarea corpurilor transformate la resturile de glucoză [270]. Klei-ner a arătat că în suspensia obținută în prezența oxidanților se produc cantități considerabile de părți dissociate, solubile în alcalii, așa încât acest mod de lucru este legat de pierderi relativ mari de substanță.

Ca oxidanți, intră în discuție pentru industrie apa oxigenată și peroxidul de sodiu, dar trebuie spus, că ambele duc la același rezultat, că în mediu alcalin se formează din apa oxigenată peroxidul de sodiu.

Viteza de descompunere depinde de concentrația leșiei din pastă, de conținutul ei în oxidanți, de temperatura ca și de durata de tratare.

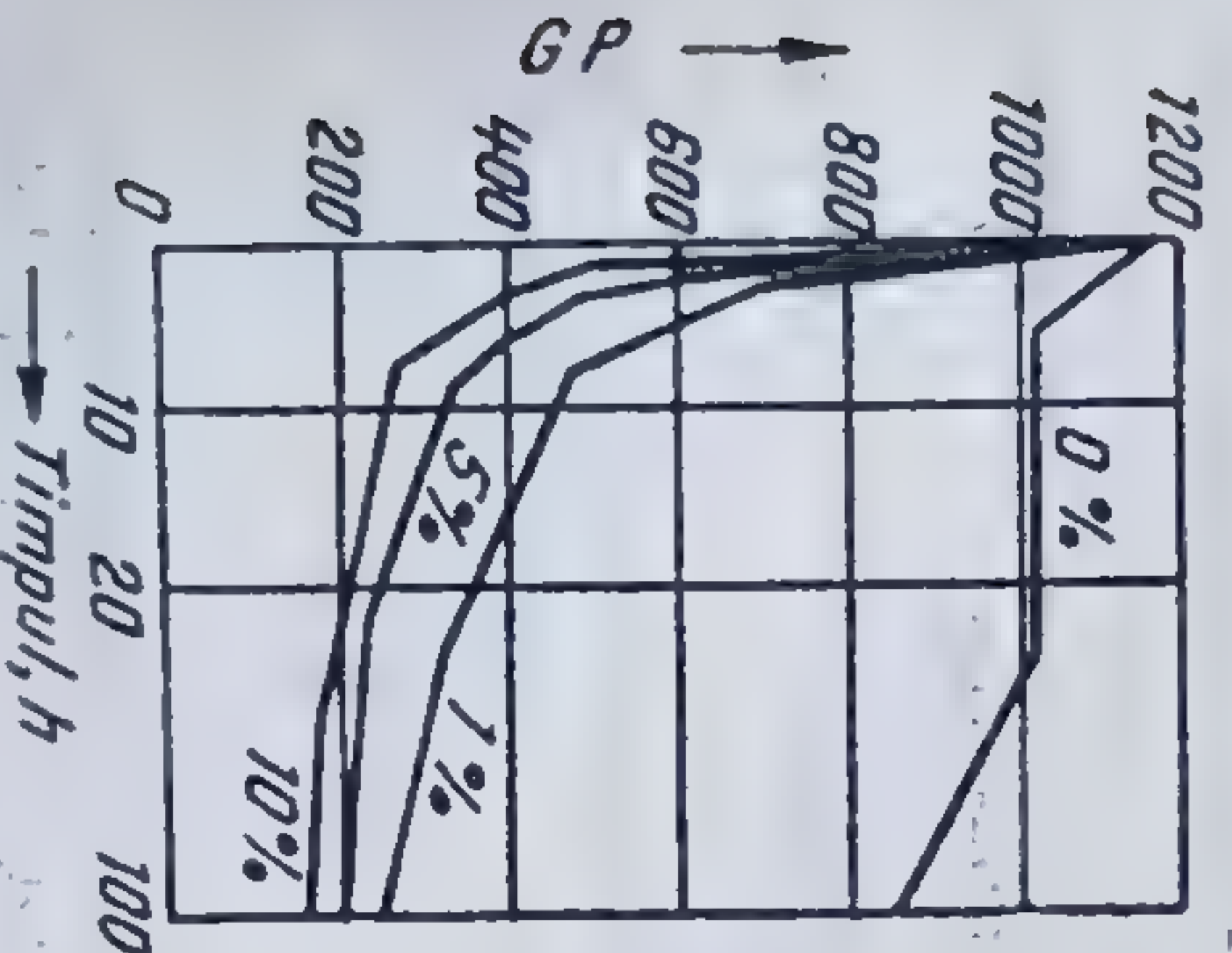


Fig. X.15. Influența concentrației apei oxigenate în suspensie și a duratei de tratare, asupra gradului de polimerizare.

În ceea ce privește concentrația leșiei pastei, A. Brassard [268] a găsit relațiile prezentate în fig. X.15. Se vede că pînă la o concentrație a leșiei de 10%, viteza de polimerizare crește relativ încet, apoi crește tot mai repede odată cu creșterea concentrației leșiei. La o leșie de 23—26% viteza de descompunere staționează și apoi, de la o concentrație a leșiei de 30% crește din nou puternic. Stagnarea depolimerizării observată la leșia de 23—26% este explicată de A. Brassard prin dipolhidrații leșiei caustice bogăți în apă, existenți la aceste concentrații, care sustrag din leșie apa de solvire pentru oxidant. Peste o concentrație de 30% există după legea efectului maselor, o posibilitate deosebit de accentuată pentru formarea de compuși reactivi $\text{NaO} \cdot \text{OH}$.

Concentrația ridicată din această cauză în acest interval este în stare să compenseze inhi-

biția acționată prin solubilizarea redusă a hidraților bogati în apă.

Influența concentrației leșiei a fost cercetată de Schulyatikova [271]. După cercetările sale s-a obținut cu o leșie de 10% la o durată de tratare de 2 ore, o reducere a gradului de polimerizare de la circa 835 la 350, în timp ce la o leșie de 4% a fost necesară pentru aceeași descompunere o durată de 144 ore.

În legătură cu influența concentrației oxidanților în leșia din pastă există cercetările lui Dörr [272] și Jurisch [273] ca și Kleinert [274]. S-a găsit că concentrații mai înalte de oxidanți accelerează descompunerea. Acest lucru reiese clar din fig. X.15.

Cantitățile de apă oxigenată utilizate în practică variază în limite largi; se calculează cantități de 4—10% apă oxigenată în raport cu greutatea celulozei, totuși Kleinert este de părere că se pot obține suficiente rezultate chiar numai cu 1% apă oxigenată, în raport cu greutatea substanței celulozice.

Influența temperaturii de tratare este prezentată în fig. X.16. Se vede că la 20 °C descompunerea se desfășoară rapid în primele ore, dar apoi se desfășoară treptat mai încet. La 40 °C din contra, gradul de polimerizare scade în primele ore, brusc, pînă la o valoare finală. De aceea, Dörr recomandă să se lucreze în practică la această temperatură, pentru a menține mai bine procedul sub control.

Dörr și Jurisch sînt de părere că o astfel de „prematurare chimică” ar duce la o repartiție mai omogenă a lungimilor de lanțuri în celuloza alcalină decît maturarea obișnuită a alcalicelulozei. De aceea, această problemă a fost studiată amănunțit de Wannow și Feickert [197] (tabelul X.5). Așa cum se vede din tabel, la ambele procedee distribuția fracțiilor de lungimi de lanțuri este aceeași. Totuși interesant este faptul că, același grad de descompunere se poate obține mult mai repede prin maturarea chimică decît prin prematurarea obișnuită a alcalicelulozei.

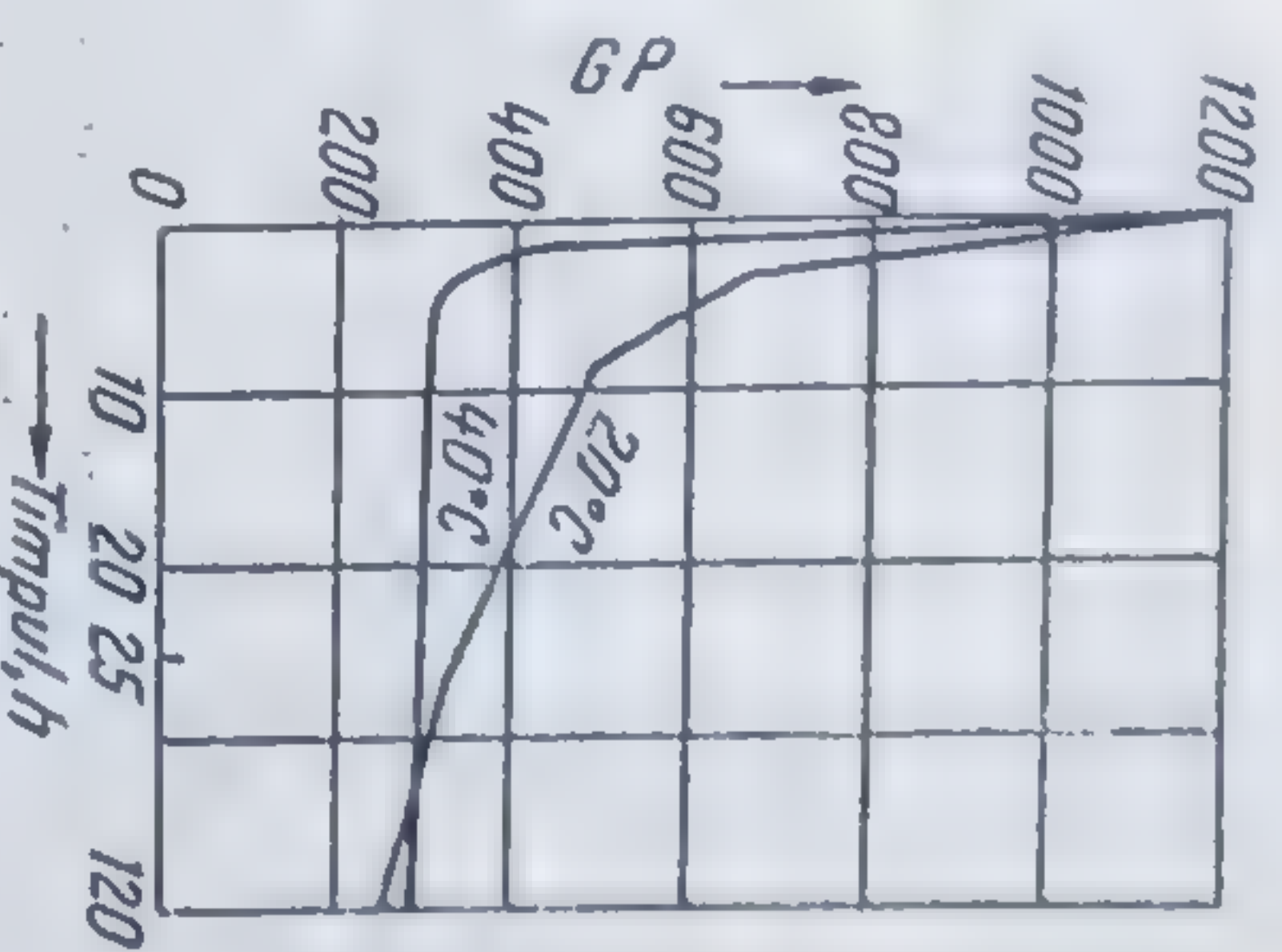


Fig. X.16. Desfășurarea prematurării chimice a alcalicelulozei în prezența oxidanților în leșia de alcalizare în suspensie la diverse temperaturi, caracterizate prin gradul de polimerizare.

TABELUL X.5

Distribuția procentuală a fracțiilor lungimii de lanțuri la alcaliceluloza maturată chimic și normal (după Wannow și Feickert)

Gradul de polimerizare	Maturare chimică %	Maturare normală %
100	15	15
200	33	33
300	47	50
400	59	64
500	69	75
600	78	85
700	88	94

X.4.3. Degradarea după alcalizare

X.4.3.1. Descompunerea prin temperatura înaltă de defibrare

Rogovin [276] a stabilit demult că la defibrarea obișnuită a celulozei alcaline are loc pe lângă o descompunere structurală și o descompunere a gradului de polimerizare. Astfel, s-au măsurat de pildă la celuloze de alcalizare cu un grad de polimerizare de 750—900 după defibrare discontinuă un grad de polimerizare de 600—700, la defibrare continuă degradarea nu este atât de avansată, aici s-au găsit grade de polimerizare de 700—850 [277].

Studii detaliate în acest domeniu au arătat că gradul de polimerizare care se obține în defibrare depinde în mare măsură de temperatură. Astfel, Kleinert [278] a găsit de exemplu că o defibrare pînă la temperaturi de 40 °C nu are ca rezultat o degradare mai puternică, decît atunci cînd se face defibrarea la temperatura obișnuită, și că din contra, la temperaturi de defibrare de 50 °C și mai mare, se obține în scurt timp o descompunere suficient de puternică pentru practică, totuși alcaliceluloza obținută în acest mod prezintă la xantogenare, fenomene de condensare, cu formare de bulgări. Deoarece în general, nu este obișnuit să se xantogeneze alcaliceluloza cu temperaturi inițial înalte, trebuie ca în cazul defibrării la temperatură înaltă să se răcească materialul defibrat, fie chiar în defibrator, fie imediat după transportul în barate sau la malaxor, din nou la temperatura inițială dorită pentru xantogenare, așa cum indică Rogovin. Deoarece prin aceasta are loc pierdere de timp, s-a elaborat de către Heide [1] ca și de către Rybicki [279] pe același principiu un procedeu combinat, la care gradul de polimerizare necesar se obține într-o perioadă de 3—3,5 ore. Aici celuloza mercurizată la temperatura normală, este încălzită prin vapori expandați în timp de 3—5 minute la 58 °C și este menținută în defibrator la această temperatură. După defibrare, este amestecată încă 15 minute la aceeași temperatură într-un termostaț cu agitare și apoi alcaliceluloza este dusă într-un sistem cu bandă transportoare sau pe cale pneumatică la un buncăr. Cu această ocazie scade temperatura alcalicelulozei la 44 °C. În buncăr descompunerea se termină în decurs de 2—2,5 ore la 40 °C.

Procedeu este însă delicat deoarece pot interveni supraîncălziri și condensarea aburului datorită căroră materialul poate deveni neuniform.

X.4.3.2. Depolimerizarea prin maturarea alcalicelulozei

În practica industrială maturarea alcalicelulozei este actualmente încă procedeu cel mai frecvent aplicat pentru depolimerizare.

Această operație se denumește nu chiar corespunzător „*prematuraj*”. Depolimerizarea care se produce în acest proces se bazează pe acțiunea

oxigenului din aer asupra alcalicelulozei presată și defibrată. Deci în acest caz avem în față fenomene de oxidare. Dar în timp ce procesele de oxidare realizate la celuloză (pe cale chimică), se desfășoară tipic eterogen, în special după cercetările lui Samuelson [280], oxidarea în timpul prematurății se desfășoară prin oxigenul din aer, relativ omogen în interiorul întregii structuri de fibre.

Așa cum au arătat Klein [281] Weltzien și Tobel [282] Saito [283], Matthes [284], Eisenhut [285] ca și Entwistle, Cole și Wooding [286], alcaliceluloza în funcție de lungirea perioadei de maturăție preia cantități crescînde de oxigen. Aici are loc o depolimerizare avansată a α -celulozei, conținut se formează un număr crescut de grupe carbonilice și carboxilice. Aceste legături sînt prezentate în fig. X.17 [286]. Gradul de polimerizare este reprezentat prin viscozitatea produselor de oxidare obținută în soluția de oxid de cupru amoniacal.

Figura arată că odată cu creșterea duratei de maturăție crește absorbția de oxigen aproape liniar, în timp ce scăderea viscozității înaintează repede numai în prima perioadă. După aproximativ 40 ore depolimerizarea este frînată și descompunerea se desfășoară mai lent. Formarea de grupe carbonil și carboxil crește liniar odată cu durata de maturăție, deci, după o durată de acționare mai îndelungată se consumă cantități crescînde de oxigen pentru reacții de transformare la resturile de glucoză.

Formarea de grupe reducătoare ca și de grupe carboxilice depinde totuși, după cercetările lui Alvång și Samuelson [287] de temperatura la care se efectuează maturarea. Astfel, de pildă la o celuloză depolimerizată la 25 °C prin maturare s-au găsit 1,10 grupe carboxilice pe lanțul de molecule, în timp ce la o celuloză depolimerizată la 45 °C s-au găsit 1,30 grupe carboxilice pe lanțul de molecule.

Nagano și Kato [288] ca și Kobayashi și Tanaawa [289] au stabilit că nu toate produsele de transformare cu conținut de carboxil și carbonil sînt rezistente, ele se pot descompune în special la temperaturi de 50 °C și mai mari, prin disocierea bioxidului de carbon, ceea ce îngreunează determinarea cantităților reale de produse de oxidare.

Concentrația leșiei influențează și ea primirea de oxigen, după cercetările lui Weltzien și Zum Tobel, ca și la alcalizare (fig. X.18).

După cum reiese din figura X.19, maximul de depolimerizare este mai degrabă situat la o concentrație a leșiei de 30%.

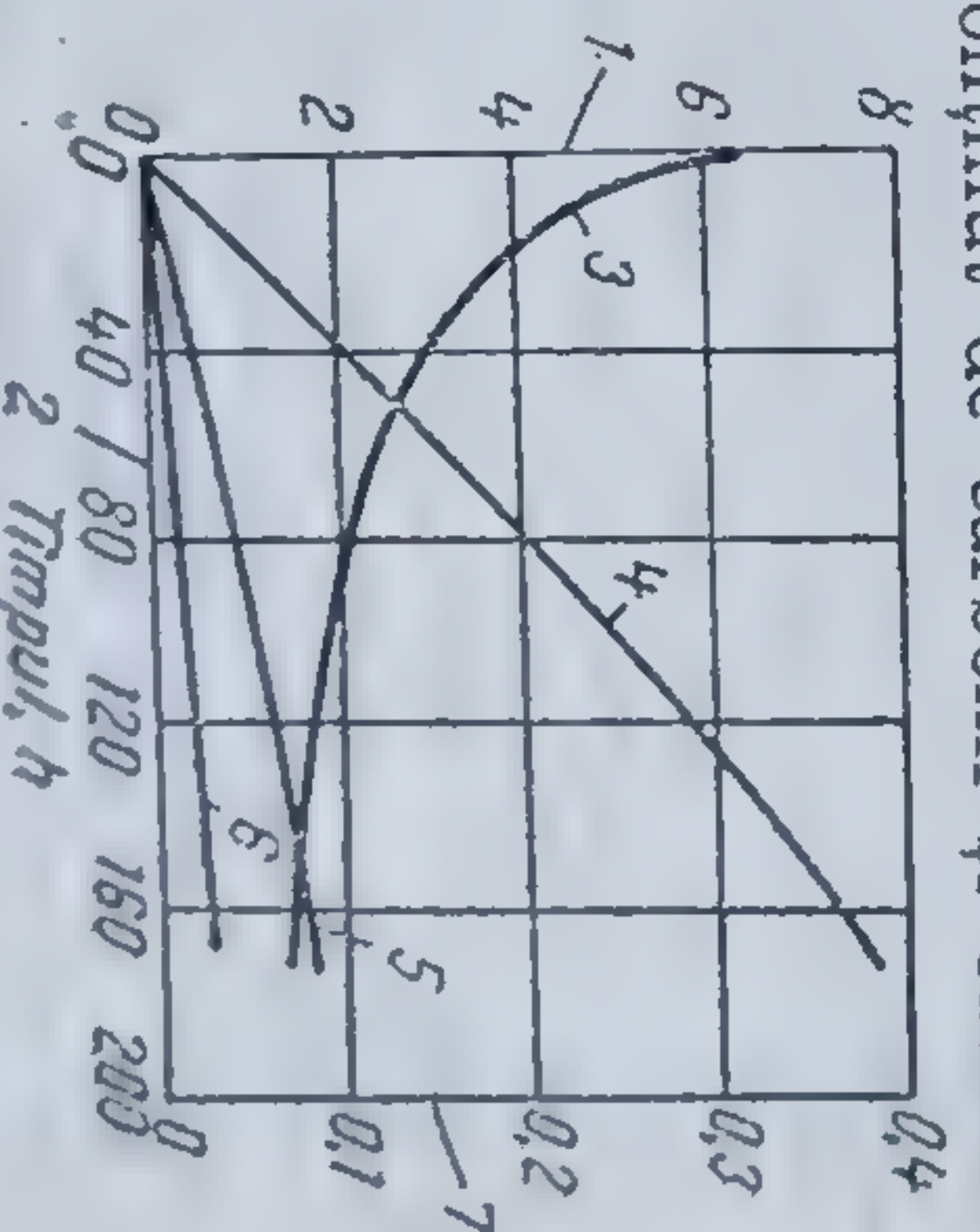


Fig. X.17.:

1 — număr pentru 100 radicali $C_6H_{10}O_5$; 2 — variația viscozității; 3 — durata de maturare; 4 — oxigenul primit; 5 — grupe aldehidice; 6 — grupe carboxilice; 7 — viscozitatea [286].

Peste această concentrație, gradul de depolimerizare scade din nou rapid, pentru a rămâne apoi de la o concentrație a leșiei de 36% la același nivel. Ca și la prematură chimică, A. Brassard consideră și la prematură în aer a alcalicelulozei ca agent oxidant compusul peroxidic $\text{NaO} \cdot \text{OH}$.

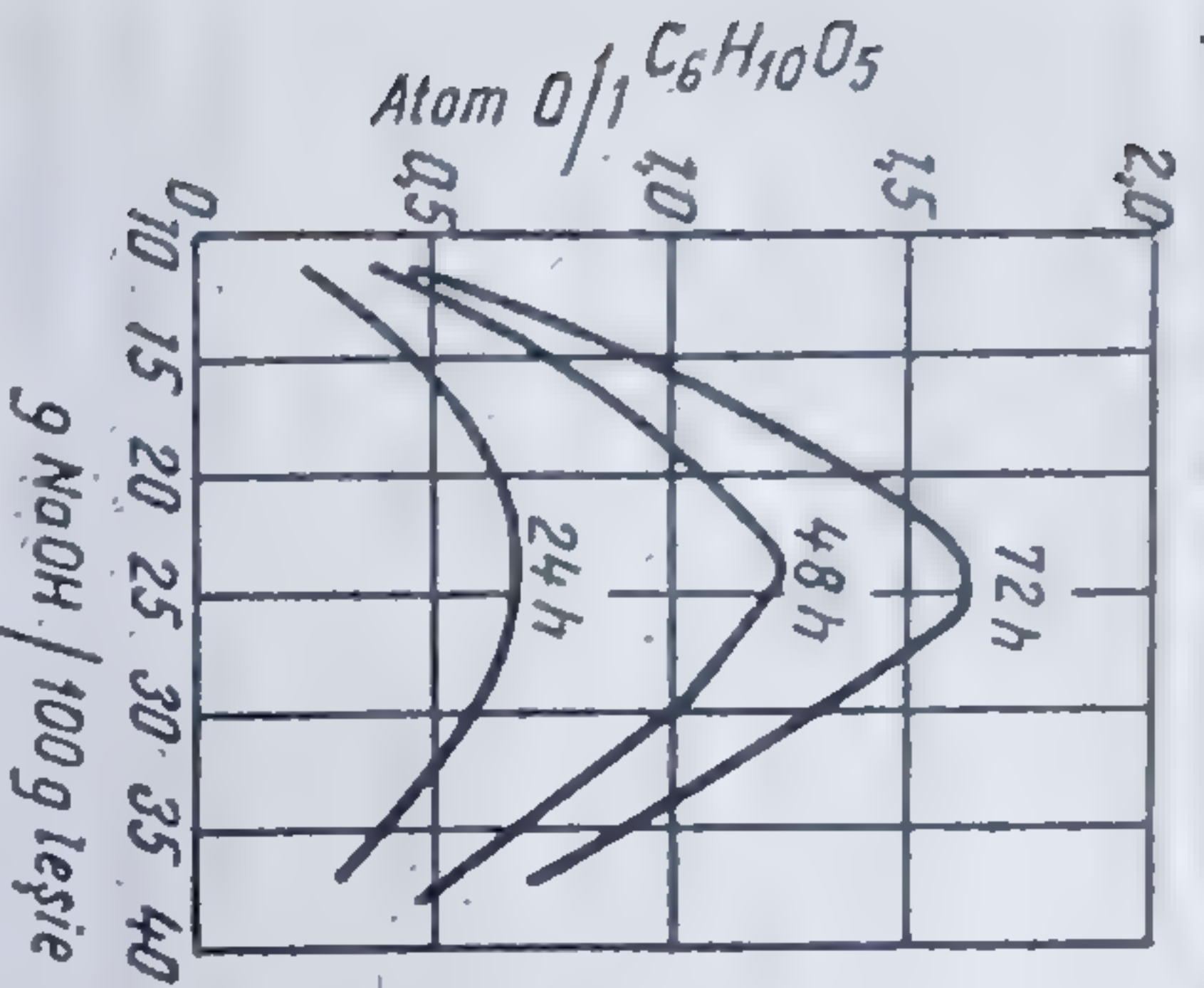


Fig. X.18. Retinerea oxigenului de către alcaliceluloza de burnbac în funcție de concentrația leșiei pe fibră.

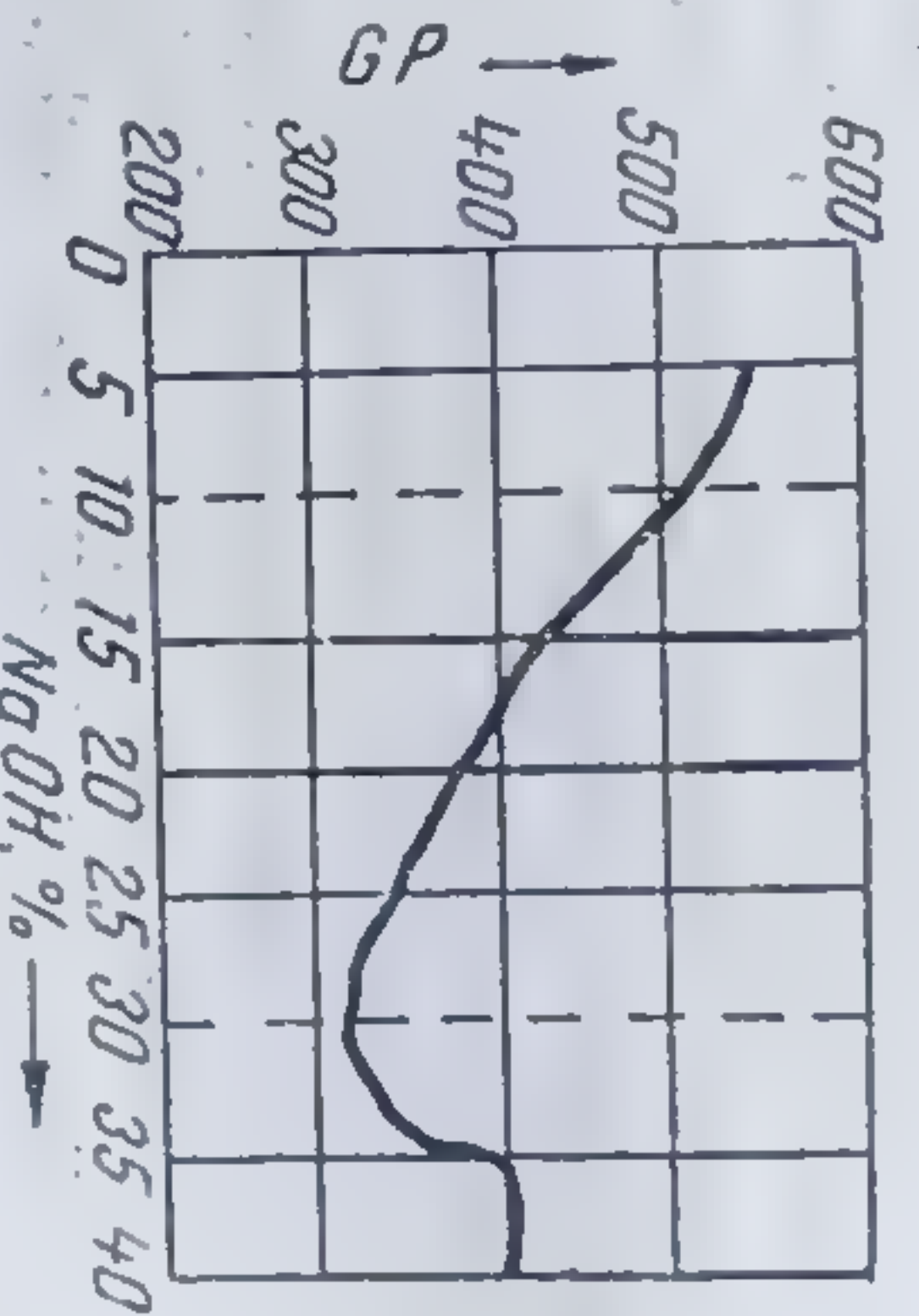


Fig. X.19. Gradele de polimerizare în funcție de concentrația leșilor în decursul prematură alcalicelulozei.

Contrariu prematură chimice, la care agentul este împrăștiat omogen în lichidul de mercerizare, în cazul prematură în aer el trebuie să se dizolve mai întâi în leșia aderentă pe fibre și să se ajungă apoi prin difuziune la locul de reacție, pentru a deveni eficace. Datorită existenței unei cantități reduse de apă în alcaliceluloza presată, posibilitățile de reacție sînt mult mai limitate decît la prematură chimică, cantitatea de apă de dizolvare care mai stă la dispoziție poate fi redusă în continuare prin mărimea și felul formării hidratului de sodă caustică. Schulz și Mertes [287] au încercat să descopere procesele parțiale de depolimerizare la prematură în aer și să determine cantitatea de oxigen consumată pentru aceasta.

În primul stadiu al reacției se presupune o descompunere foarte rapidă a altor legături decît cele β -glucozidice dar al căror loc și structură nu au putut fi explicate; nu poate fi vorba de „locurile afînate” postulate de Schulz și Huseman. Într-o a doua treaptă se vor oxida legăturile β -glucozidice într-o reacție care se desfășoară foarte încet, fără ruperea acestora. Această reacție va consuma $1/2$ mol O_2 . Mult mai repede va decurge o a treia treaptă, în care se produce disocierea lanțurilor, și în care se consumă 1 mol de O_2 . Într-o a 4-a treaptă se vor perfecța în apropierea locurilor de disociere modificări la resturile de glucoză, aici are loc un consum de $3,5$ mol O_2 . Așa cum au găsit Entwestle, Cole și Wooding, se consumă o cantitate mai mare de oxigen, pentru toate celelalte reacții decît pentru reacțiile disociante de lanțuri.

Peste această concentrație, gradul de depolimerizare scade din nou rapid, pentru a rămâne apoi de la o concentrație a leșiei de 36% la același nivel. Ca și la prematură chimică, A. Brassard consideră și la prematură în aer a alcalicelulozei ca agent oxidant compusul peroxidic $\text{NaO} \cdot \text{OH}$.

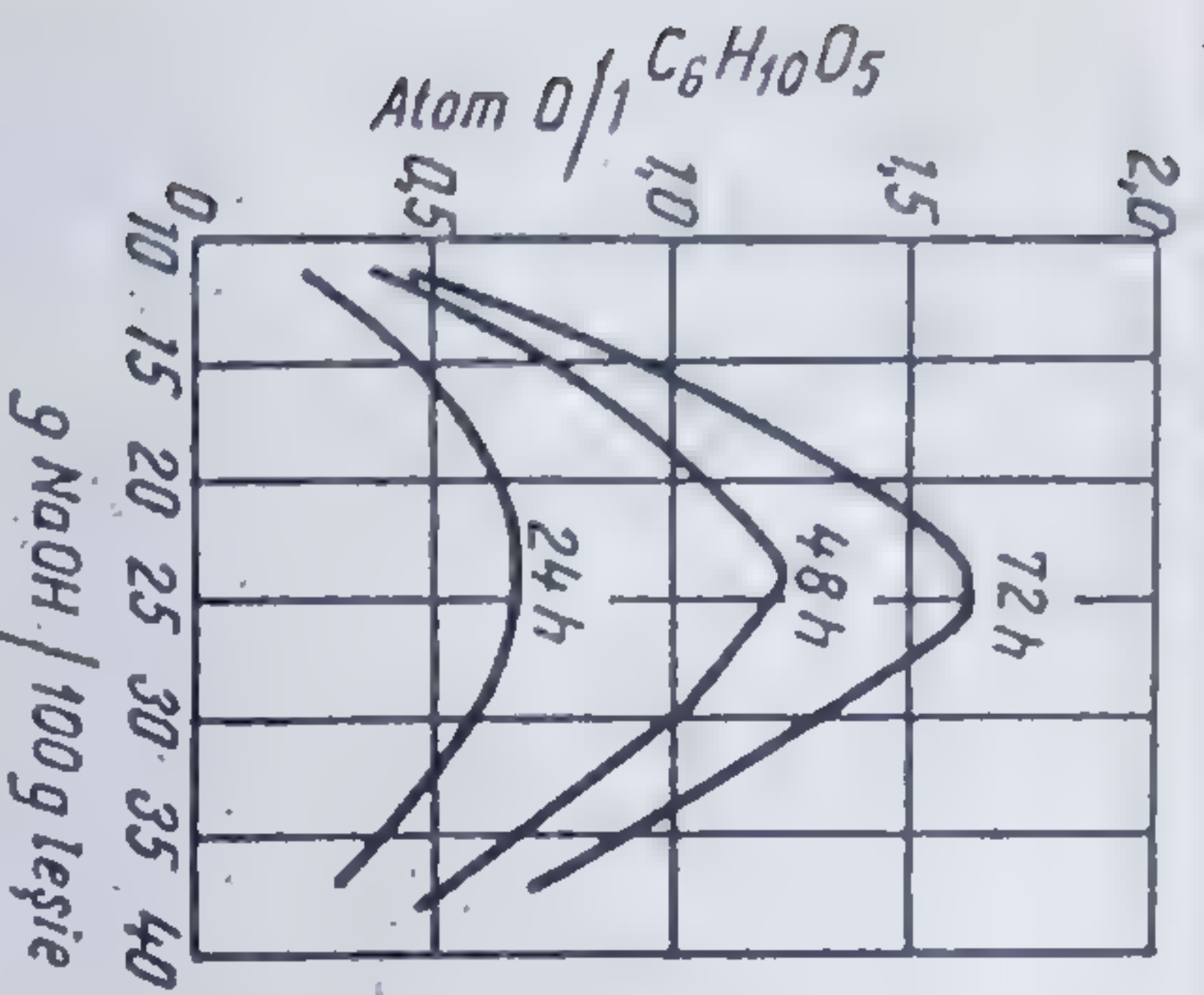


Fig. X.18. Retinerea oxigenului de către alcaliceluloza de burnbac în funcție de concentrația leșiei pe fibră.

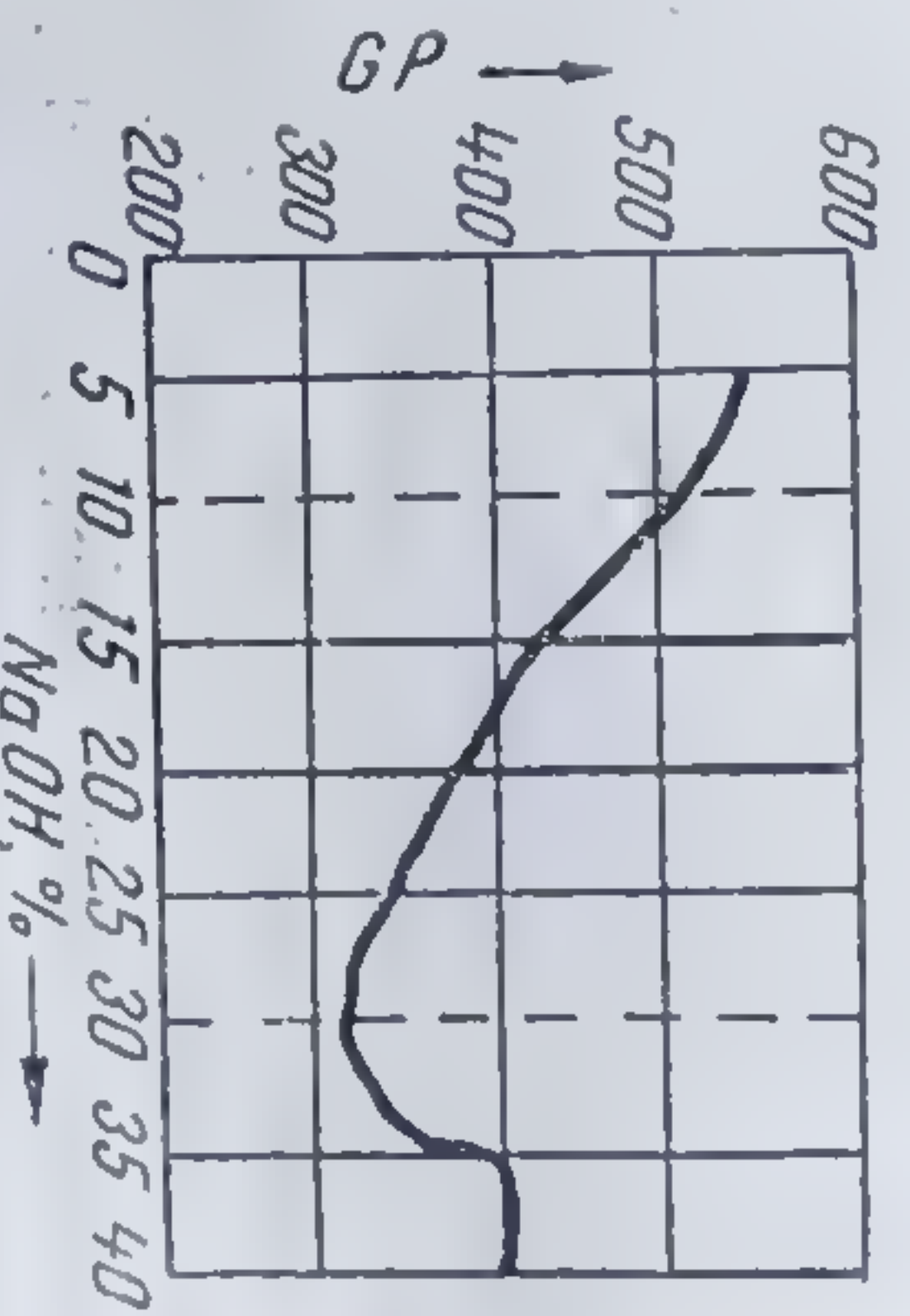
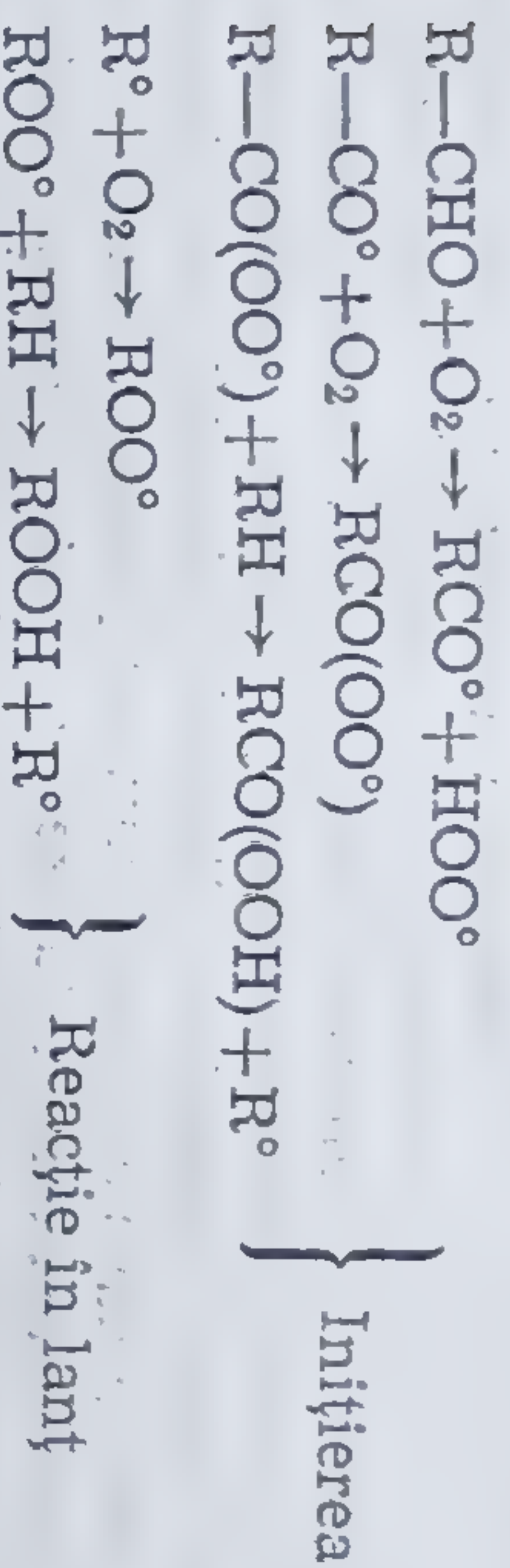


Fig. X.19. Gradele de polimerizare în funcție de concentrația leșilor în decursul prematură alcalicelulozei.

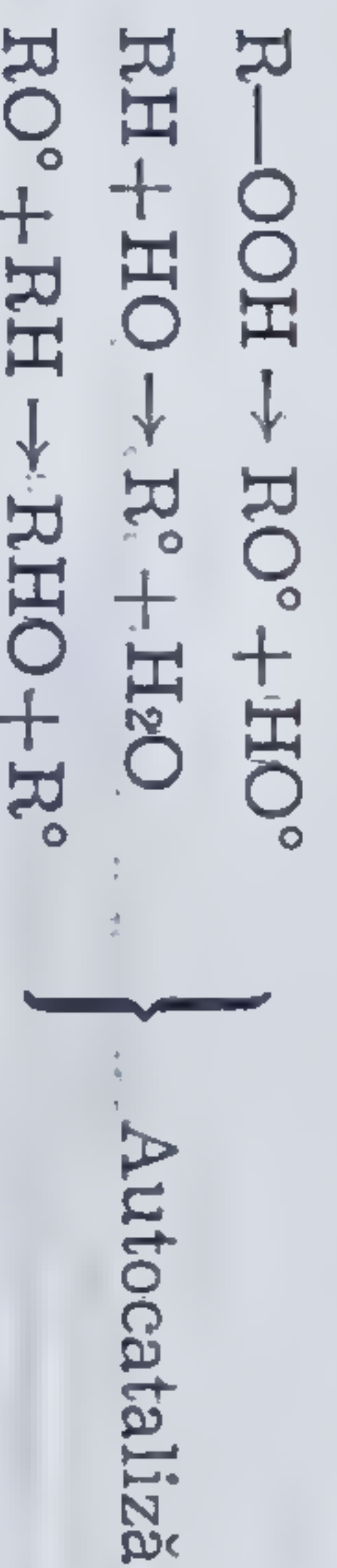
Contrariu prematură chimice, la care agentul este împrăștiat omogen în lichidul de mercerizare, în cazul prematură în aer el trebuie să se dizolve mai întâi în leșia aderentă pe fibre și să se ajungă apoi prin difuziune la locul de reacție, pentru a deveni eficace. Datorită existenței unei cantități reduse de apă în alcaliceluloza presată, posibilitățile de reacție sînt mult mai limitate decît la prematură chimică, cantitatea de apă de dizolvare care mai stă la dispoziție poate fi redusă în continuare prin mărimea și felul formării hidratului de sodă caustică. Schulz și Mertes [287] au încercat să descopere procesele parțiale de depolimerizare la prematură în aer și să determine cantitatea de oxigen consumată pentru această.

În primul stadiu al reacției se presupune o descompunere foarte rapidă a altor legături decît cele β -glucozidice dar al căror loc și structură nu au putut fi explicate; nu poate fi vorba de „jocurile afânate” postulate de Schulz și Huseman. Într-o a doua treaptă se vor oxida legăturile β -glucozidice într-o reacție care se desfășoară foarte încet, fără ruperea acestora. Această reacție va consuma $1/2$ mol O_2 . Mult mai repede va decurge o a treia treaptă, în care se produce disocierea lanțurilor, și în care se consumă 1 mol de O_2 . Într-o a 4-a treaptă se vor perfecta în apropierea locurilor de disociere modificări la resturile de glucoză, aici are loc un consum de $3,5$ mol O_2 . Așa cum au găsit Entwistle, Cole și Wooding, se consumă o cantitate mai mare de oxigen, pentru toate celelalte reacții decît pentru reacțiile disociante de lanțuri.

Entwistle, Cole și Wooding [286] au ajuns la concluzia că la mecanismul de oxidare este vorba de o reacție în lanț care se desfășoară cu formarea de radicali liberi. Ei propun pentru aceasta următoarea schemă de reacție unde R este rest de celuloză :



Peroxidul ROOH se poate descompune acum mai departe în radicali care produc autocataliza :



Nu a fost însă clarificată întreruperea acestei reacții în lanț. Entwistle, Cole și Wooding, presupun o unire a doi radicali prin formarea unei legături de valență principală.

Lindberg [288] indică din contra posibilitatea că întreruperea se poate produce și în urma formării de apă oxigenată și refacerea moleculelor de oxigen.

Mattor [289] a dezvoltat în legătură cu desfășurarea prematură alcalicelulozei alte idei decât Entwistle, Cole și Wooding. El opune mecanismului radicalic un mecanism ionic, în baza căruia descompunerea este determinată de ionul de apă oxigenată.

După autor, acest mecanism este capabil să explice mai bine desfășurarea prematură decât mecanismul prin radicali liberi.

Pentru industrie este important că se cunoaște faptul că gradul de eficacitate a prematură alcalicelulozei depinde de o serie întreagă de factori și anume :

- durată [290, 291] ;
- temperatură ;
- concentrația leșiei de imersie sau de amestec ;
- gradul de presare [292] ;
- gradul de defibrare [293, 294] ;
- presiunea aerului [292] ;
- structura alcalicelulozei [295—297] ;
- structura chimică a alcalicelulozei ;
- modul de iluminare [298, 299] ;
- prezența unor substanțe străine [300—305].

X.4.4. Descompunerea structurală a alcalicelulozei

Este cunoscut că procedeele aplicate pentru depolimerizarea celulozei duc în mod forțat și la o modificare a structurii fibrei. De exemplu la o acțiune mecanică, așa cum este cazul la procesele de măcinare, la acțiunea ultrasunetelor sau la delibrare, urmează o descompunere mai mult sau mai puțin accelerată și o disociere în unități structurale mai mici. La efecte similare duc acțiunea agenților cu efect chimic de depolimerizare.

Skark [306] a adus o dovadă univocă pentru distrugerea care se desfășoară la prematură alcalicelulozei, comparând proprietățile preparatelor de celuloză, care erau descompuse prin hidroliza acidă și prematură la același grad de polimerizare. La preparatele obținute după diverse durate de tratare s-au determinat căldura de sorbție, capacitatea de umflare și colorare (tabelul X.6).

TABELUL X.6

Proprietățile celulozei descompuse acid și alcalin (după Skark)

Durata de tratare	2 h			24 h		48 h		
	Materie primă	Alcalin	Acid	Alcalin	Acid	Alcalin	Acid	
Grad de polimerizare	685	620	640	415	440	350	370	
Căldura de sorbție	2,2	2,93	1,8	2,75	2,05	2,6	2,0	
Umflare	75	82	63	84	63	86	64	
Primele de colorant	0,06	0,1	0,07	0,1	0,06	0,11	0,06	

Tabelul arată că la același grad de descompunere probele tratate hidrolitic și cele supuse prematură au proprietăți deosebite. Căldura de absorbție, capacitatea de umflare și capacitatea de primire a coloranților deci acele proprietăți, care lasă să se tragă concluzii asupra structurii fine a unui preparat de celuloză, sînt la probele care au fost supuse maturizării în mediu alcalin, în valorile lor la același grad de polimerizare, esențial mai înalte decît la cele descompuse hidrolitic. Preparatele degradate prin prematură alcalină la aer, nu au suferit deci o modificare cu totul deosebită, ci așa cum se poate deduce, are loc numai mărirea însemnată a suprafeței interioare.

Deosebiri între preparatele degradate acid și prin prematură se văd și la microscop. Astfel, probele degradate prin prematură lasă să se vadă o strîngere, ramificare a capetelor fibrelor și o îngălbenire, pe care nu o arată preparatele descompuse acid. După Kilpper [307] celuloza depolimerizată prin prematură arată și o altă comportare la sedimentare, probele premature prezintă o îngălbenire rapidă și o depunere a particulelor, ceea ce nu e cazul la probele descompuse acid.

Marschall [308] a găsit că descompunerea oxidativă duce mai repede la producerea de particule solubile în alcalii decât descompunerea hidrolitică.

Destructurarea celulozei, fie că se desfășoară numai la alcalinizare sau abia la prematurare aduce dezavantaje în funcționare practică dar și unele avantaje. Un dezavantaj poate consta în aceea că se produc pierderi de substanță, în măsura în care este vorba de părți solubile în alcalii și molecule în lant produse prin destructurare, solubile în alcalii, de un grad de polimerizare încă suficient. Avantajele produse pot fi considerate ca ponderente și anume : afinare a structurii la alcalinizare duce la o îmbilare a materialului celulozic, unele uzine se pot servi de această prioritate pentru îmbilarea celulozei, în fabricile de viscoză prin dublă mercerizare, afinare a structurii fibrelor și mărirea suprafeței interioare la xantogenare due la o reacție mai bună și mai omogenă, ceea ce, influențează avantajos și asupra proprietăților viscozei.

X.4.5. Utilajul utilizat în pregătirea alcalicelulozei prin proces continuu pentru esterificare

Alimentarea aparatelor de alcalizare continuă se face după mai multe sisteme care după modul de prindere a foilor de celuloză pot fi : alimentator cu cuțit, alimentator cu aspirație și alimentator cu valțuri [1].

La Combinatul de fibre artificiale Brăila se utilizează sisteme moderne cu mare productivitate, în care pe o singură linie tehnologică compusă din alcalizor, presă de stoarcere, aparat de defibrare și prematurare să se producă cantitatea de alcaliceluloză corespunzătoare la 20 tone de produse finite pe zi. În timpul funcționării alcalizorului este alimentat continuu cu celuloză și leșie de alcalizare al cărui debit este reglat automat în așa fel că se menține o suspensie de celuloză în alcalii de circa 3,5%. Suspensia se trimite prin omogenizator continuu spre presele cu site cu ajutorul unei pompe. După cele 2 trepte de presare alcaliceluloza sub forma unei pățuri continue trece la predefibrare și apoi la defibratorul continuu. În fig. X.20 se prezintă schematic alcalizarea continuă a celulozei după modul descris.

Operația de defibrare are rolul cum s-a arătat, de a mări suprafața alcalicelulozei asupra căreia va acționa sulfura de carbon. La noi în țară se utilizează defibratorul cu valțuri dințate [309, 220].

Pentru prematurare se utilizează sistemul cu benzi transportoare sistem Stoks în instalația de super cord și prematură în tambur rotativ inclinat pentru celofibre și celofan. Tamburul de construcție modernă (sistem Maurer Berne) are o lungime de 22 m, un diametru interior de 2,8 m, unghiul de inclinare de 1° și turația de circa 0,25 rot/min.

Partea cea mai interesantă a tamburului de prematurare o constituie sistemul de golire care permite printr-un joc de diafragme să se varieze timpul cit materialul stă în aparat (fig. X.21).

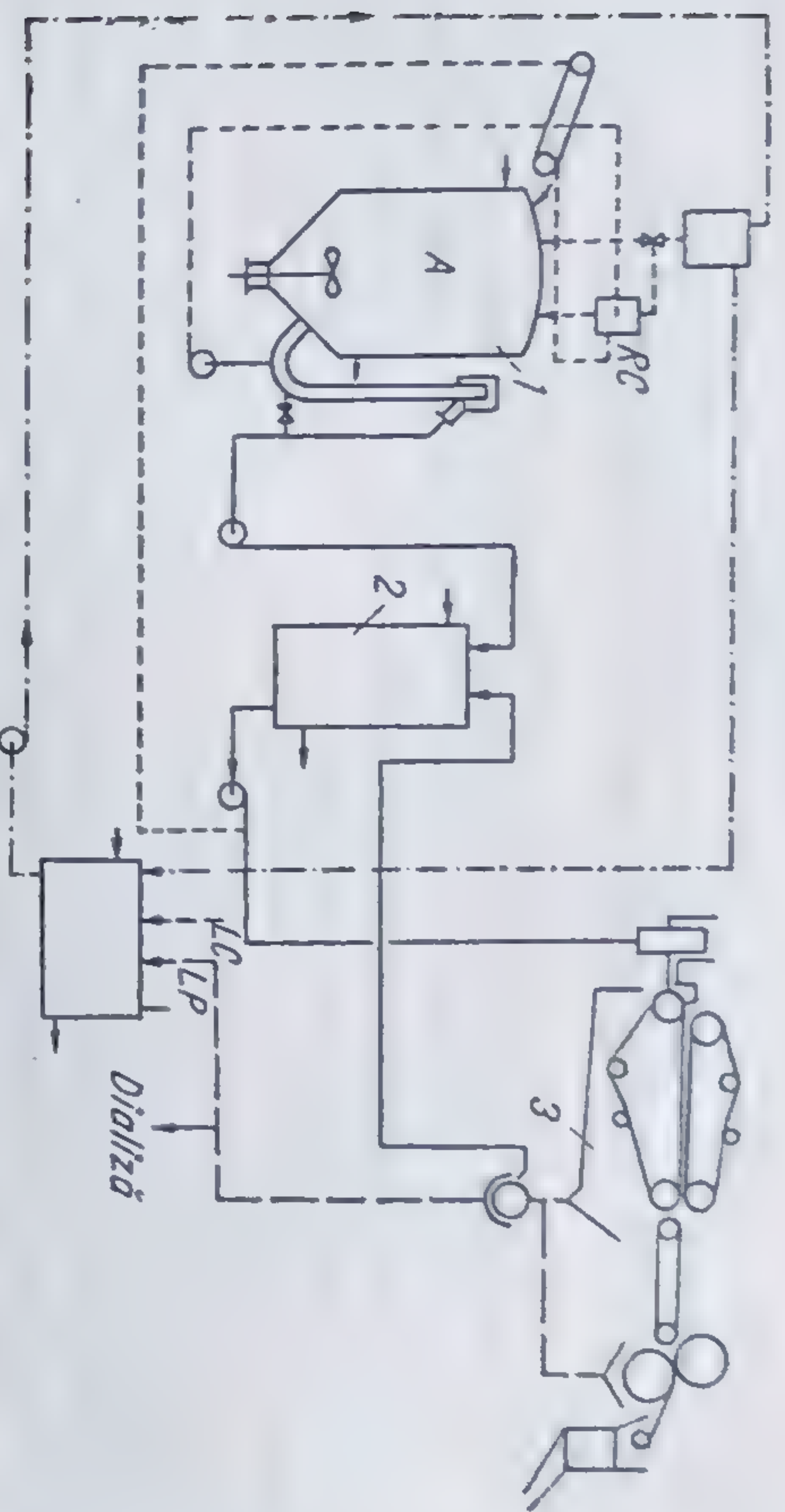
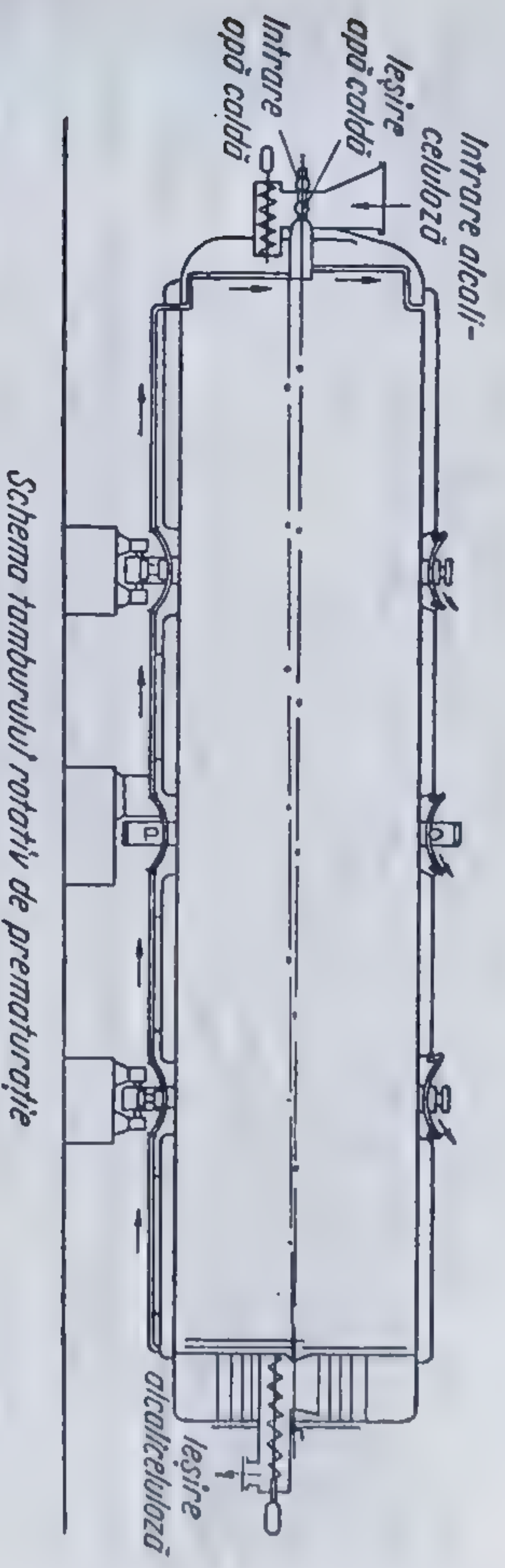
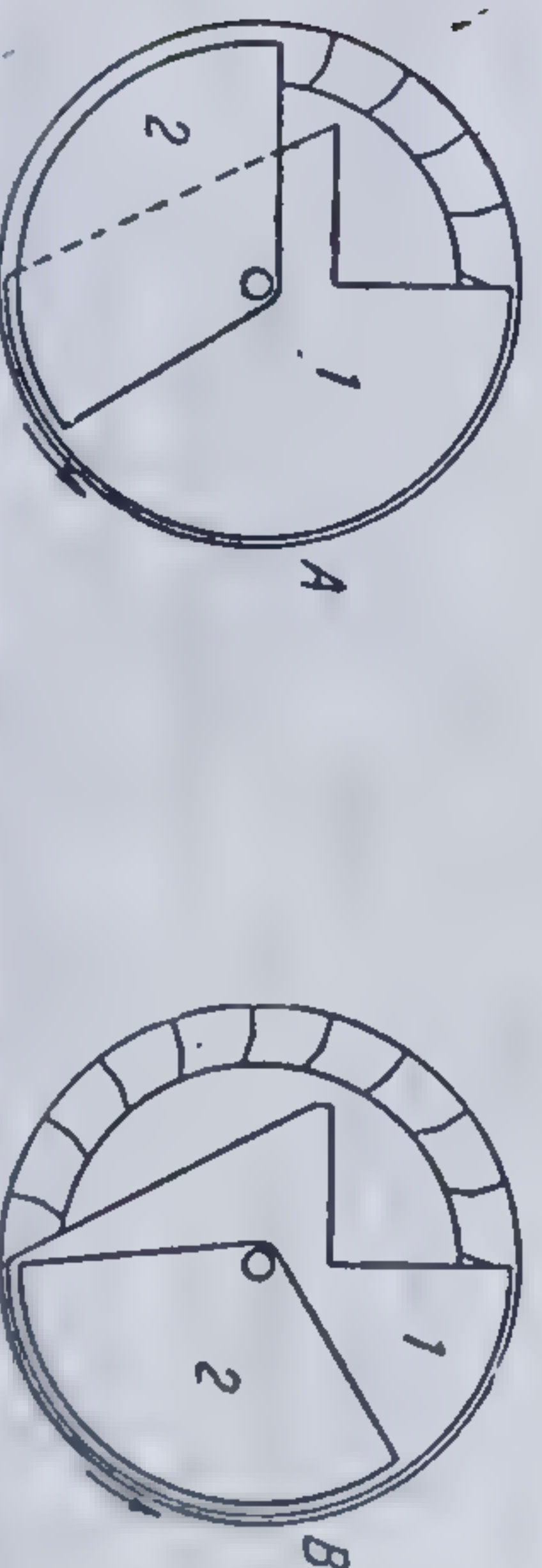


Fig. X.20. Obținerea alcalicelulozei în flux continuu :
1 — alcalizor; 2 — omogenizator; 3 — presa cu site.



Schema tamburului rotativ de prematurare



Schema dispozitivului de variație a timpului de prematurare a sistemului cu tambur rotativ

Fig. X.21. Schema tamburului rotativ pentru prematurare, cu dispozitiv de variație a timpului.

Parametrii de lucru diferă de la o fabrică la alta, temperatura de prematurare fixându-se cel mai frecvent între 30 și 40 °C, iar durata între 10 și 20 ore.

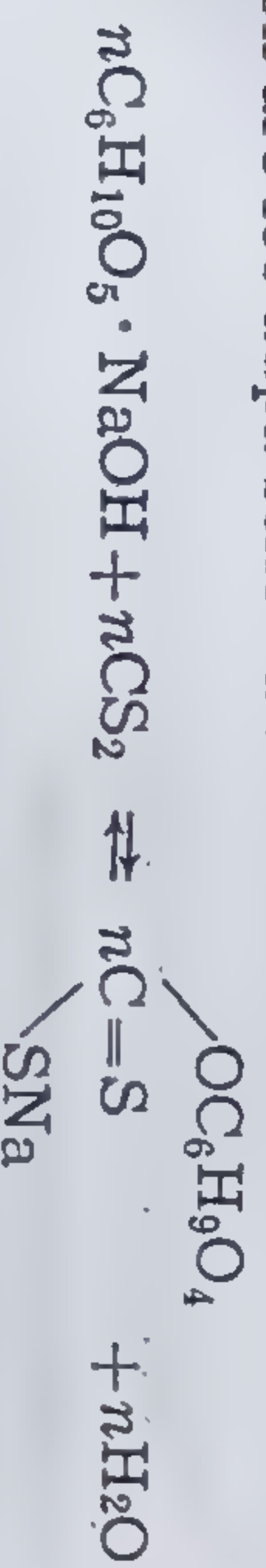
Alcaliceluloza de la prematurare este supusă operației de răcire la temperatura la care se va efectua xantogenarea apoi prin transportor cu benzi sau pneumatic se trimite într-un siloz de unde trece la operația de xantogenare.

X.5. Obținerea viscozei

X.5.1. Prepararea xantogenatului de celuloză

După terminarea procesului de prematurare, alcaliceluloza este supusă unei tratări cu sulfură de carbon, pentru a se obține un compus solubil în leșie diluată.

Formarea xantogenatului de celuloză, dacă se reprezintă numai radicalii glucozici ai moleculei de celuloză, care iau parte la reacția cu sulfură de carbon are loc după schema :



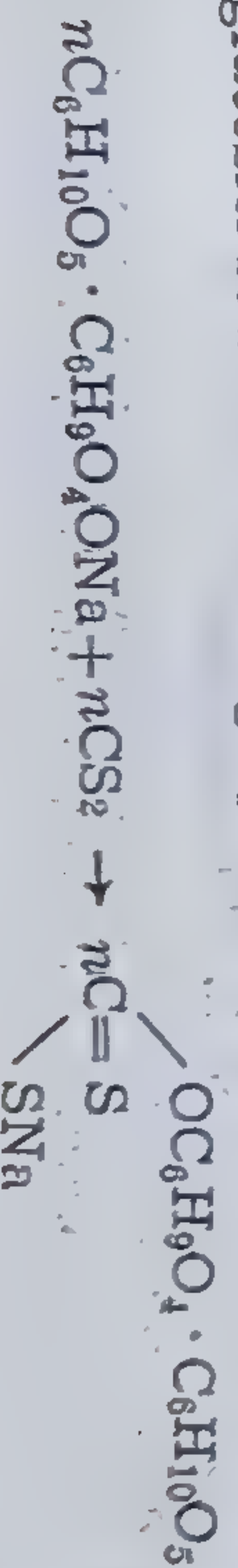
Această reacție este reversibilă, de aceea sub acțiunea hidroxidului de sodiu din alcaliceluloză se poate produce procesul invers, de saponificare parțială a xantogenatului format, mărind durata de esterificare.

Xantogenarea celulozei este posibilă numai după tratarea ei cu o soluție de 16—18% hidroxid de sodiu, pentru că aceste concentrații ale leșiei, necesare formării alcalicelulozei, sînt în condiții normale de alcalizare, minime pentru obținerea unui xantogenat complet solubil.

Analizîndu-se reacția de xantogenare dată, se pune întrebarea ce cantitate de sulfură de carbon trebuie utilizată la xantogenare și ce grad de esterificare al xantogenatului se realizează.

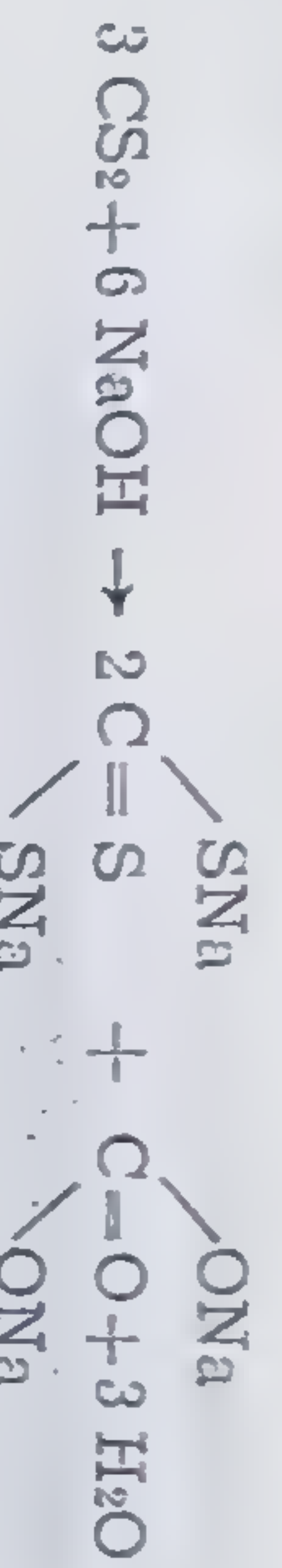
Prin indicele de esterificare γ introdus de prof. Z. A. Rogovin se înțelege numărul de grupe hidroxilice din 100 de radicali glucozici substituiți în procesul esterificării (aici xantogenării). Cum numărul total al grupelor hidroxilice de la 100 de radicali glucozici este egal cu 300, rezultă că în cazul unei esterificări complete maxime a celulozei $\gamma=300$.

În practica industrială, în condițiile unei xantogenări normale, după procesul clasic de obținere a viscozei, se atinge, de obicei, $\gamma=50$, adică la doi radicali glucozici se substituie un grup hidroxilic :

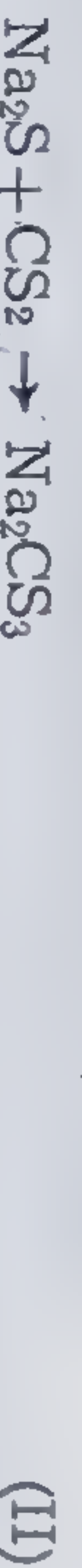
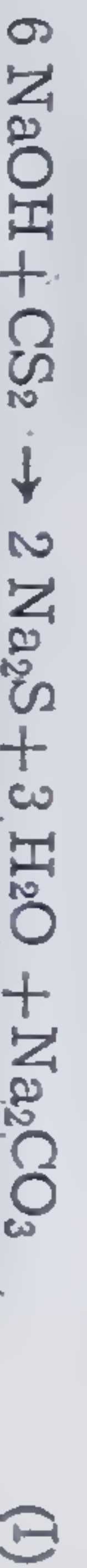


Este de reținut că gradul de esterificare γ este numai o mărime medie statistică, pentru că în reacția de esterificare incompletă nu are loc niciodată o repartiție și o substituție uniformă a grupelor hidroxilice.

În reacția de xantogenare, sulfura de carbon, afară de reacția principală, este consumată și pentru formarea unor produse secundare a căror compoziție se modifică în funcție de temperatură și de durata reacției. Reacția globală între sulfura de carbon și hidroxidul de sodiu se reprezintă astfel :

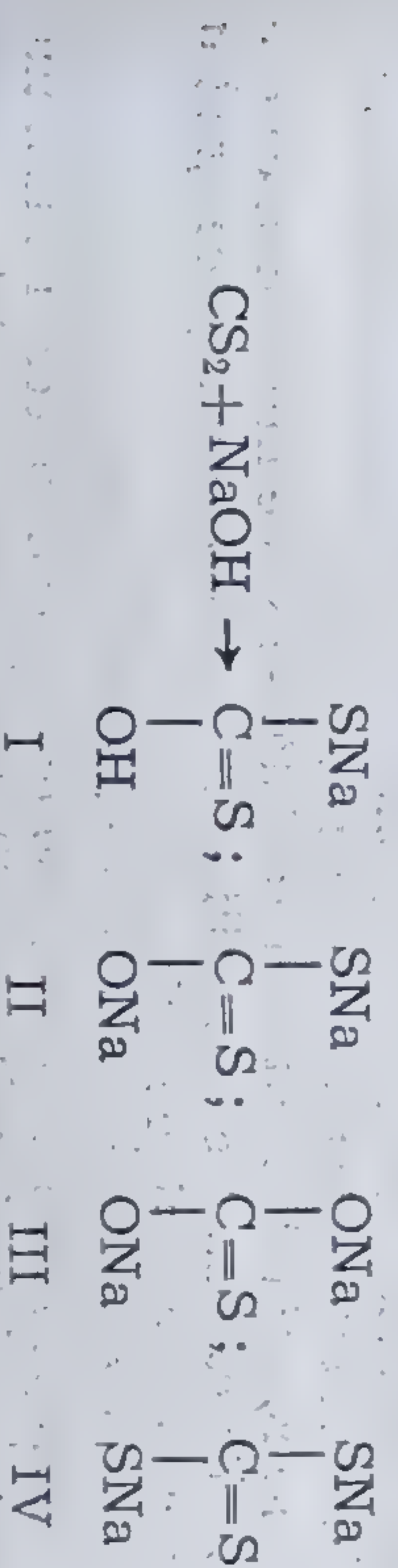


În ultimul timp mecanismul acestei reacții a fost precizat de savanții sovietici, bazați pe rezultatele titrării potențiometrice [310]. Ei au ajuns la concluzia că în faza inițială a reacției dintre hidroxidul de sodiu și sulfura de carbon se formează sulfură de sodiu din care apoi, în urma reacției suplimentare cu sulfura de carbon, se obține tritiocarbonat de sodiu :



Energia de activare a reacției (I) este egală cu 20,3 cal/mol și a reacției (II) este de 12,8 cal/mol.

Reacțiile secundare care au loc prin acțiunea sulfurii de carbon asupra hidroxidului de sodiu se desfășoară după una dintre schemele următoare :



unde :

- I — sarea acidă a acidului ditiocarbonic ;
- II — sarea neutră a acidului ditiocarbonic ;
- III — sarea neutră a acidului monotiocarbonic ;
- IV — sarea neutră a acidului tritiocarbonic.

După datele lui S. N. Danilov care a studiat aceste reacții, probabilitatea de formare a au mono- și ditiocarbonații, precum și pertiocarbonatul (Na_2CS_4).

Formarea produșilor secundari în timpul reacției de xantogenare nu este favorabilă din cauză că :

a — pentru formarea tiocarbonaților se consumă, funcție de condițiile reacției, o cantitate de sulfură de carbon de 20—30% din totalul utilizat la xantogenare ;

b — pentru formarea tiocarbonaților se consumă o parte din hidroxidul de sodiu reținut de alcaliceluloză, ceea ce provoacă scăderea stabilității soluției de viscoză ;

c — în timpul procesului de filare a fibrei se degajă o cantitate importantă de gaze nocive, ca urmare a descompunerii tiocarbonaților :



și a sulfurii de sodiu :



Luind în considerație explicațiile date, este necesar ca parametrii procesului de xantogenare să fie stabiliți astfel încît, în limita posibilităților, să fie redusă importanța reacțiilor secundare între hidroxidul de sodiu și sulfură de carbon [311].

Prin reacția între alcaliceluloză și sulfură de carbon se produce xantogenatul de sodiu și celuloză, un ester al celulozei, care este solubil într-o soluție slab alcalină sau chiar în apă, dînd viscoza. Cu ajutorul acestei reacții reușim a anula o parte din forțele de valență secundară, care leagă atât de strîns între ele lanțurile moleculare ale celulozei din zonele „cristaline” ale acesteia, făcînd astfel posibilă intrarea între aceste lanțuri ale apei. Se realizează astfel dispersarea acestor lanțuri moleculare în mediu alcalin, de unde apoi urmează să se regenereze sub formă mai mult sau mai puțin grupată în fibrele, firele sau foliile de hidratceluloză, care formează obiectul industriilor de viscoză. După cum s-a arătat, condițiile în care realizăm operația de xantogenare a alcalicelulozei, în primul rînd cantitatea de sulfură de carbon întrebuintată, fac să varieze factorul de esterificare (așa-numitul „indice gamma”) în limite destul de largi, de care depind în mare măsură proprietățile viscozei obținute și mersul operațiilor ulterioare de maturare și de filaj.

De asemenea, de cantitatea de sulfură de carbon utilizată precum și de conținutul în alcalii al alcalicelulozei depinde cantitatea de produse secundare, exprimată global în tiocarbonat de sodiu, și care este de dorit să fie cît mai redusă, atît spre a micșora consumul de CS_2 cît și spre a limita, pe cît posibil, degajările nocive de H_2S din timpul filării.

Dacă mai adăugăm la cele de mai sus și faptul că sulfura de carbon este un produs toxic și care formează amestecuri explozive cu aerul în limite foarte largi, ne putem explica prudența cu care s-a procedat în faza

aceasta atât de importantă a procesului tehnologic, precum și evoluția relativ înceată a aparatului utilizate.

Datorită acestor cauze și nu numai spiritului conservator al anumitor producători, mai putem întâlni încă, într-unele fabrici de mătase sau de cord din viscoză vechile barate rotunde sau hexagonale cu capacitate de producție redusă și necesitând un volum ridicat de manoperă pentru încărcare, deservire și golire.

Trebuie să spunem însă, că deși nu s-a reușit încă a se realiza industrial xantogenarea continuă, tehnica modernă și-a făcut loc și în această fază a tehnologiei viscozei, în care s-au realizat, de asemenea, progrese considerabile, atât din punct de vedere al productivității muncii cât și al siguranței de exploatare. Există astăzi agregate de xantogenare suficient de perfecționate și de productive cu ajutorul cărora se pot realiza viscoze în condițiile cele mai pretențioase și în comparație cu care se pune problema dacă un sistem de xantogenare continuă, oricare ar putea fi acesta, ar prezenta vreun avantaj substanțial.

Evoluția tehnologică, de la barata clasică la xantogenorul modern de mare capacitate de funcționare, în întregime programat, s-a făcut treptat, mai întâi mărindu-se cantitatea de alcaliceluloză pentru o șarjă de sulfurare, deci mărinind dimensiunile baratei, trecând apoi la ideea „xantogenării în emulsie”, ajungând la elaborarea șarjelor finite de viscoză într-un singur aparat și terminând cu metoda obținerii în aparatul de xantogenare a unei „semiviscoze” folosită astăzi cel mai mult în fabricile moderne.

Adoptarea în viitor a unui procedeu de xantogenare continuă va depinde, în orice caz, în afară de factorul de siguranță față de riscurile de explozii, de factorul economic, întrucât se pare că, în toate încercările făcute pînă în prezent în acest domeniu, consumurile de sulfură de carbon, cel mai costisitor dintre materialele folosite la fabricarea viscozei, au fost foarte ridicate.

Deocamdată, sistemul de xantogenare cu mașini SIMPLEX de mare capacitate, complet automatizat și programat, constituie soluția tehnologică cea mai simplă și mai economică și care este aplicată și la Combinatul de fibre artificiale Brăila (fig. X.22).

Factorii principali care determină gradul de esterificare, caracteristicile xantogenatului de celuloză obținut și condițiile de lucru sînt :

- concentrația leșiei la alcalizare [312, 313];
- gradul de presare al alcalicelulozei;
- cantitatea de sulfură de carbon [314, 315];
- presiunea de vapori a sulfurii de carbon [316];
- temperatura de lucru [317];
- durata de reacție [318—321].

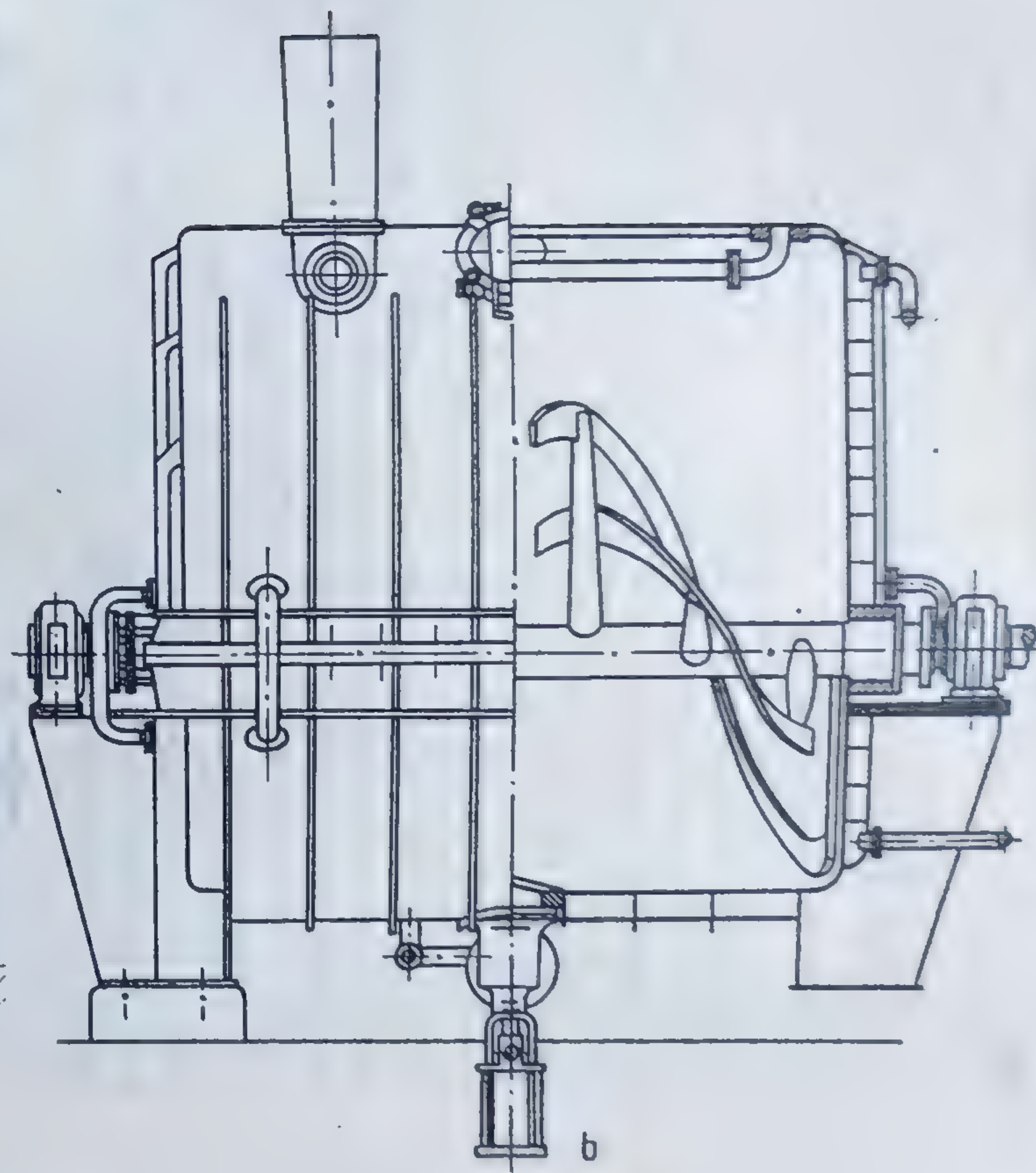
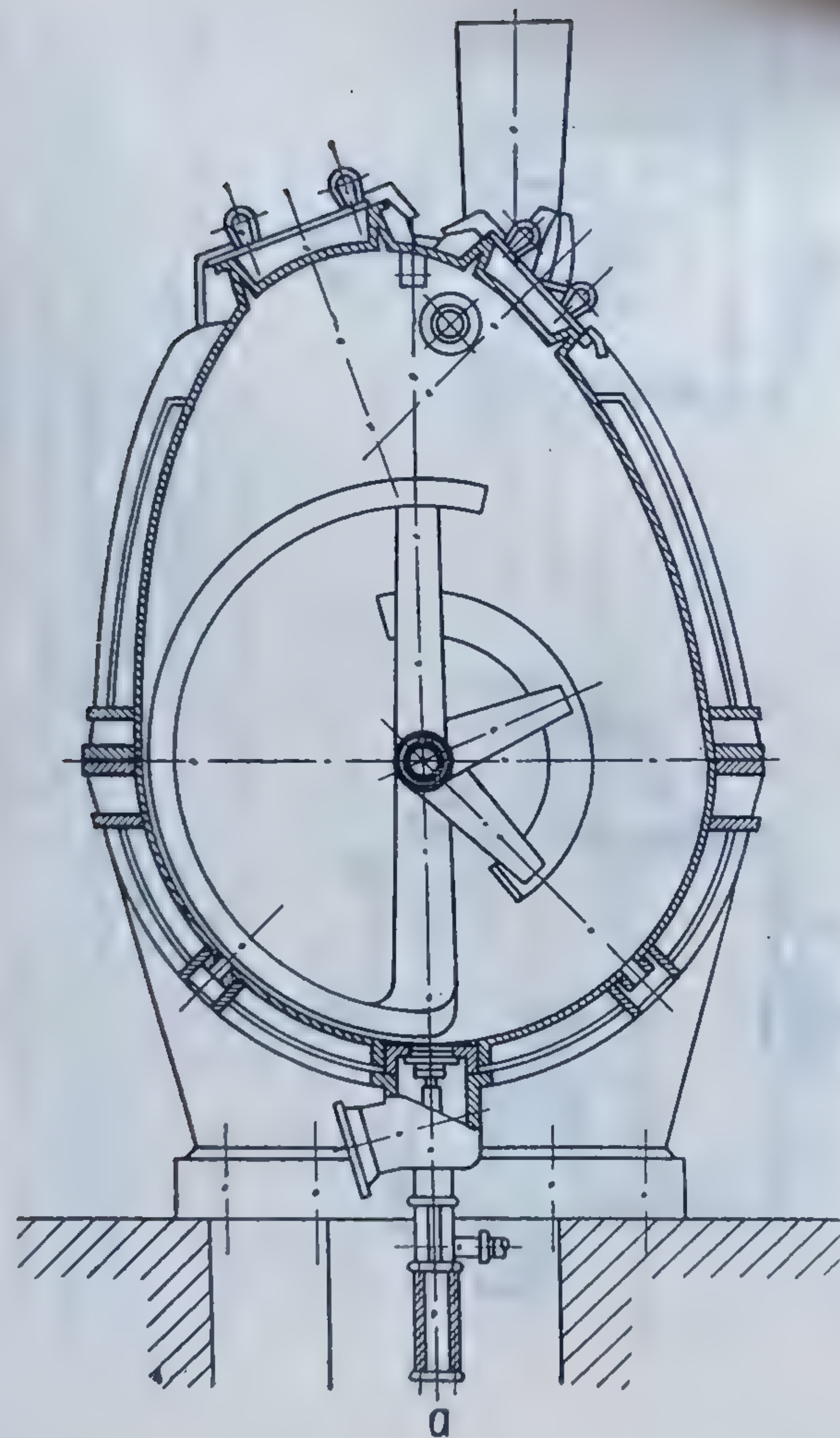


Fig. X.22. Xantogenorul „Simplex” :
 a — secțiune transversală; b — secțiune longitudinală.

X.5.2. Dizolvarea xantogenatului

Operația terminării dizolvării xantogenatului se face în așa-numitele „dizolvoare finale” folosindu-se uneori mașini auxiliare pentru mărunțirea bulgărilor de xantogenat (fig. X.23).

Dizolvarea xantogenatului se bazează pe dispariția treptată a legăturilor de hidrogen și a altor legături laterale, care țin moleculele lungi în formă de lanț, la o distanță egală unele de altele în substanța solidă, ca urmare a acțiunii dizolvanțului [322, 323].

X.5.2.1. Factorii care influențează starea de dizolvare a viscozei

Proprietățile celulozei. Influența proprietăților celulozei asupra stării de dizolvare a viscozei este remarcabilă, chiar și viscozele din linters au un conținut mare de particule de gel, și deci reactivitatea redusă. Această comportare se explică printr-o biostructură mai densă, o cristalinitate mai înaltă și dimensiuni mai mari ale cristalitului fibrelor de linters. Celulozele sulfat prehidrolizate sînt apropiate de celuloza linters. Celuloza sulfat din lemnul de foioase este deseori caracterizată printr-un conținut mai înalt de particule mici, în timp ce viscozele din celuloze sulfat de rășinoase conțin cantități mai mici [324, 327].

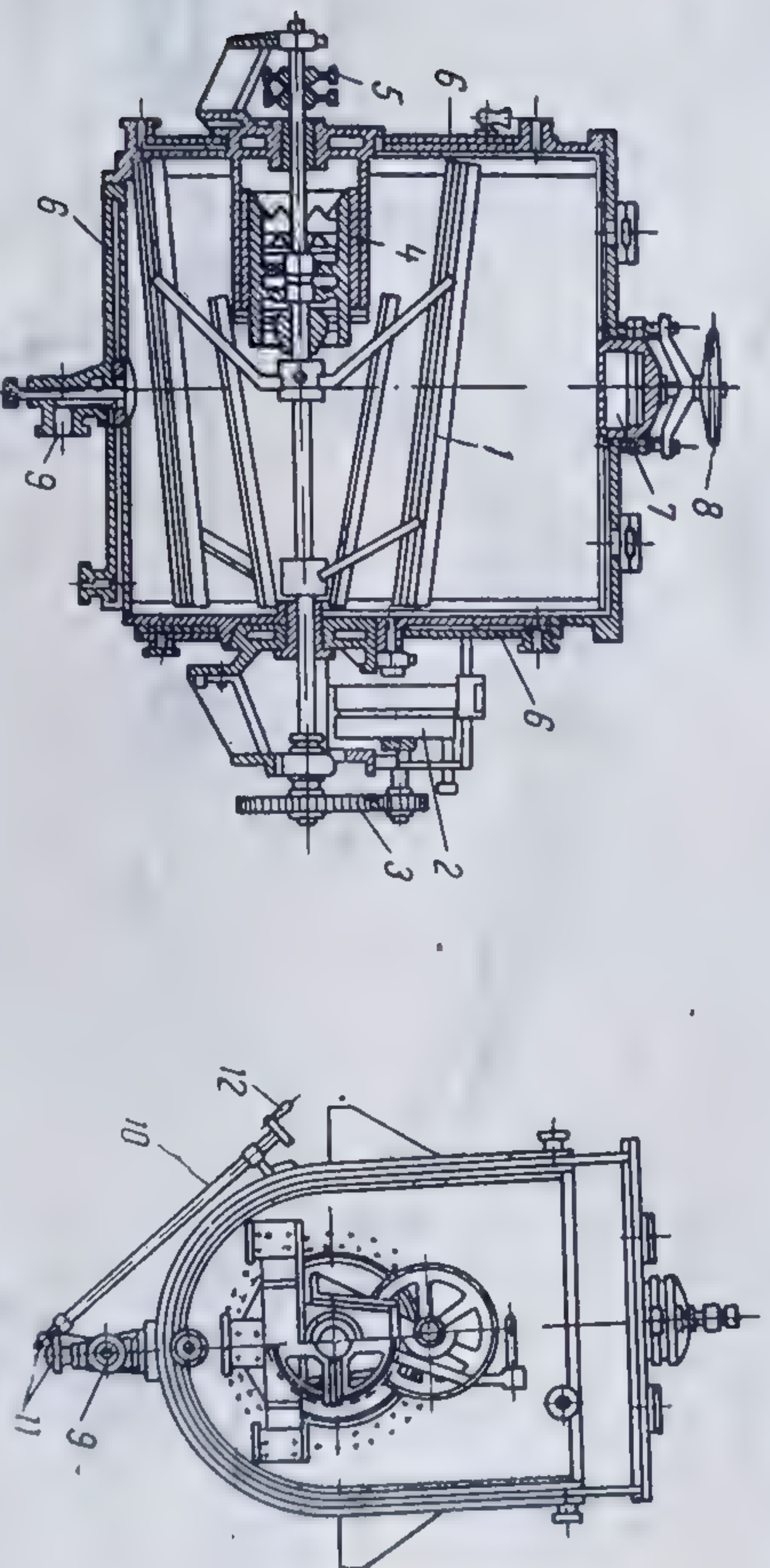


Fig. X.23. Dizolvor orizontal și turbină:
1 — lpalete orizontale; 2, 5 — șaibe; 3, 11 — roți dințate; 4 — turbină; 6 — mantă; 7 — gură de încărcare; 8 — volant; 9 — racord de evacuare; 10 — bară.

Xantogenarea. După cercetarea lui Samuelson [328] conținutul de particule de gel este influențat de dirijarea procedurii de xantogenare. Claesson și Bruun [329] au stabilit, că cantitatea de particule de gel scade

remarcabil odată cu creșterea cantității de sulfură de carbon, la xantogenare. După observațiile lui Parks și Jurbergs [330] o creștere a cantității de sulfură de carbon utilizate de la 30 la 34% determină o reducere a numărului de particule de gel cu un diametru de $4,5-5,0\ \mu$ cu o cincime mai mult.

Dizolvarea. În legătură cu influența condițiilor de dizolvare asupra cantității de particule de gel produse există cercetările lui Treiber [331], Kolos [332] ca și Nicolaysen și Borgim [333]. După aceștia numărul de particule de gel cu o dimensiune peste $15\ \mu$ scade în primele 25—50 minute ale dizolvării rapid, apoi până la 200 minute mai încet.

Numărul particulelor mici de ordinul de mărime de la 7 la $15\ \mu$, care descrește de asemenea puternic în prima sută de minute, crește după această perioadă din nou. Această comportare care apare curioasă la început poate fi explicată astfel: partea principală, total solubilă a xantogenatului este împărțită într-un proces de fărâmițare oarecum în trepte, la început în special mecanic și apoi este adusă în soluție, la care numărul de particule scade uniform în diversele clase de mărimi. Particulele mai mari, rezistente sint împărțite aici sub influența forțelor tăietoare, atîta timp în particule mici, cît ajung aceste forțe. Într-o anumită treaptă de mărime care depinde de intensitatea de dizolvare, acest proces de divizare se va opri mai mult sau mai puțin. Pentru fiecare particulă mare pe cale de dispariție, apar multe mai mici. Deoarece scăderea treptelor intermediare existente, de dizolvare în această clasă de mărimi este deja foarte mică în faza finală a dizolvării, se observă acum creșterea de particule mici de gel, în ceea ce privește numărul total de particule mici ($<15\ \mu$).

La dizolvarea reproducibilă a viscozelor standard în laborator s-a constatat că pe lîngă viteza de rotire a agitatorului, au o influență asupra numărului de particule de gel și așezarea geometrică, volumul lichidului, deci toți factorii, care determină amestecarea permanentă a viscozei [331].

Wennerblom [334] a găsit că și numărul de particule de gel al probelor, care au fost luate din diversele locuri ale solventului este diferit.

Maturarea viscozei. Deoarece la maturarea viscozei are loc mai întîi o dispersare și agregare, s-ar putea întîmpla ca și modificarea numărului de particule de gel, respectiv a mărimei să se schimbe cu variația viscozității, adică, la un minim de viscozitate ar exista și numărul cel mai redus de particule de gel și particulele cele mai mici [335].

În realitate nu acesta este cazul. În timpul în care are loc scăderea viscozității, nu s-a observat o descreștere vizibilă a numărului de particule de gel. La scăderea viscozității au loc mai mult defecte de predizolvare, care după Lyselius și Samuelson [336] nu pot fi explicate chimic decît prin modificările pur mecanice ale stării dizolvate. Față de aceasta s-a stabilit de multe ori în intervalul creșterii viscozității o structurare crescîndă, în special înainte de agregarea viscozei. O astfel de asociație sau agregare, a particulelor de gel care se desfășoară paralel, nu apare imposibilă deoarece s-au observat într-adevăr efecte corespunzătoare la soluții de acetat de

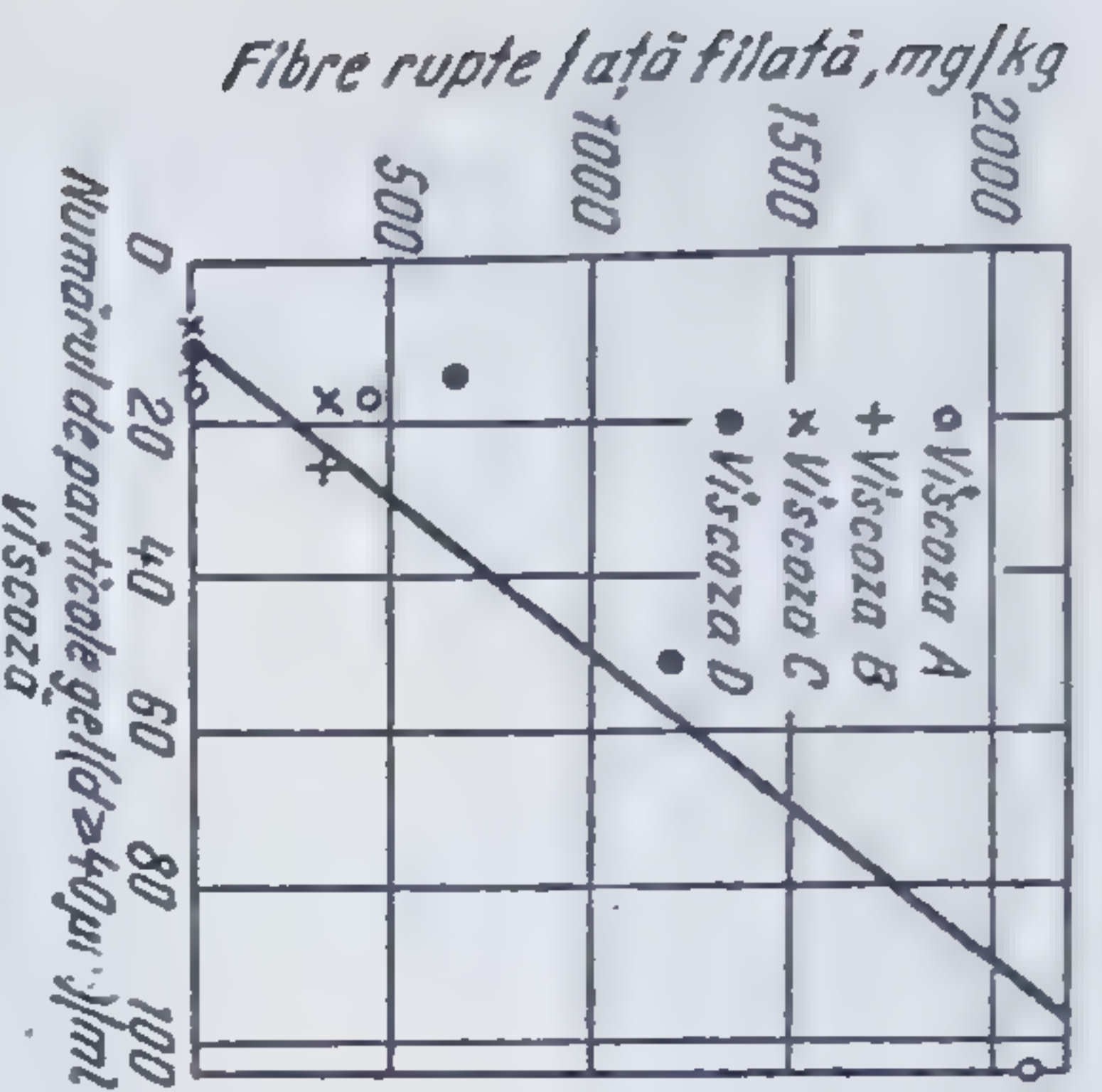


Fig. X.24. Influența numărului de particule de gel asupra numărului de ruperi de fire, la filare.

Procesul de filare și proprietățile fibrei. Există puține cercetări în legătură cu influența procesului de filare asupra proprietăților fibrei prin starea de soluție a viscozei, probabil că motivul constă în greutatea de a efectua astfel de cercetări la scară de laborator. Totuși observațiile din practică dovedesc că mărimea și numărul de particule în viscoză au o influență remarcabilă asupra desfășurării filării.

În general există părerea, că xantogenatul trebuie să fie dizolvat cât se poate de fin și de omogen. Eforturile în fabricile de viscoză sînt din această cauză îndreptate în această direcție, și ca un rezultat al acestor eforturi se poate menționa faptul că în decursul anilor cantitatea de viscoză pe suprafața de filtrare crește mereu.

Despre influența conținutului de particule asupra numărului de ruperi ale firelor intervenite la filare se vorbește în cercetările lui Jonsen [1], figura X.24 redă rezultate obținute de acesta. Se observă că la o duză cu un orificiu cu diametrul de 50 μ este periculos un conținut de 10 particule per milimetru viscoză cu un diametru $\geq 40 \mu$.

Se mai remarcă, că starea de soluție și cu aceasta și desfășurarea filtrării pot fi influențate esențial prin utilizarea agenților superficial activi.

X.5.3. Filtrarea și deaerarea viscozei

După cum se știe, operațiile tehnologice, care au loc în sala de maturare, așa-numita „pivniță de viscoză”, au un dublu scop:

— purificarea viscozei, prin îndepărtarea impurităților, cu ajutorul filtrărilor repetate, precum și îndepărtarea bulelor de aer din viscoză;

— maturarea viscozei, adică păstrarea acesteia un timp anumit la o temperatură constantă, în vederea atingerii parametrilor optimi pentru filare.

Evoluția tehnicii din ultimii ani în acest sector al fabricației viscozei a fost destul de lentă. Astfel, în domeniul filtrării viscozei, nu se poate spune că s-au realizat progrese demne de menționat. Se folosesc în continuare filtrele-presă cu plăci și rame și se fac, ca și înainte, două sau trei filtrări. Ca material filtrant domină și acum țesăturile de bumbac, folosindu-se uneori, acolo unde acest material poate fi găsit pe piață, țesături din fibre policlorvinilice, mai rezistente la spălări repetate (tabelul X.7).

În fine, pentru viscoza destinată fibrelor polinozice, se mai utilizează încă într-unele fabrici carton din linters, montat între două tifoane din fire poliamidice.

Construcția filtrelor-presă este cea tradițională. Evoluția tehnică se face simțită numai în ceea ce privește dimensiunea elementelor preseii; se utilizează în mod curent filtre-prese cu rame de 1×1 m.

În sfârșit, tind să se răspândească în toate fabricile de viscoză sistemul de stringere hidraulică a pachetului de rame și plăci. Uneori se aplică aici sistemul centralizat, folosind o singură stație de comprimare a uleiului, care este trimis prin conducte la pistoanele tuturor preselor din sala de maturaj, alteleori se preferă sistemul individual, fiecare presă avînd o mică pompă manuală, cu ajutorul căreia se comprimă uleiul din pistonul de închidere al preseii respective.

În ceea ce privește maturarea viscozei, trebuie să remarcăm îndeosebi faptul că, spre a face economie de spațiu, se caută astăzi a se scurta timpul de maturaj ridicîndu-se temperatura viscozei și, implicit, a sălii de maturaj. În loc de temperaturi de ordinul a $14-15^{\circ}\text{C}$ se folosesc de cele mai multe ori temperaturi de $22-26^{\circ}\text{C}$, prevăzîndu-se mantale de temperare pentru toate recipientele în care se stochează viscoza, precum și schimbătoare de căldură, de tipul clasic tubular sau uneori din cele cu elemente de grafit, spre a încălzi viscoza, scurtîndu-i astfel simțitor timpul de maturare și ușurîndu-i în oarecare măsură filtrarea și dezaerarea.

Trebuie să recunoaștem că în acest domeniu al filtrării mai sînt multe de făcut, însă încercările de raționalizare și modernizare, de pildă prin introducerea filtrării continuu, n-a avut succes pînă în prezent.

Se pot cita, numai cu titlu informativ, unele experiențe mai vechi de înlocuire a filtrării clasice, prin pînze, cu separarea impurităților pe calea ultracentrifugării. Cercetători japonezi au încercat să înlocuiască filtrarea întîia cu trecerea viscozei prin ultracentrifuge tip SHARPLESS, funcțio-

Model de contexturi utilizate la filtrarea viscozei

TABELUL X.7

Nr. filtră- rii	Numărul de pînze				
	Molton	Barchet	Batist	Yată	
I	1	2	—	—	—
a II-a	1	2	1	—	—
a III-a	1	2	2	1	1

nînd cu 20 000 rot/min. Deși s-a reușit o separare destul de bună a impurităților grosiere (minerale, fibre nedizolvate sau umflate etc.), pierderile de viscoză au fost prea mari pentru ca procesul să poată deveni rentabil.

În ultimul timp se experimentează un nou sistem de filtrare a viscozei și anume folosirea filtrelor cu suspensie de tipul FUNDA, la care stratul filtrant să fie un material ieftin și de o inerție chimică suficientă, de exemplu granule de policlorură de vinil. Dacă această metodă va izbuti, vom putea spune că s-a realizat un progres sensibil în sensul continuării filtrării viscozei, ținînd seama că filtrele FUNDA sînt astfel construite încît pot funcționa după un ciclu continuu, programabil automat, nefiind nevoie să fie nici curățite, nici deschise pentru schimbarea materialului filtrant.

Odată cu mărirea capacității fabricilor, în primul rînd a celor de celofibre s-a ivit necesitatea manipulării unor volume foarte mari de viscoză.

Astfel, la o producție zilnică de 120 t fibre și la un conținut de 90% α -celuloză în viscoză, dacă timpul total de maturație este de numai 24 ore, avem totuși nevoie să manipulăm în sala de maturare un volum de circa 1 200 m³. Dacă s-ar folosi în acest scop sistemul clasic de rezervoare de maturație de 10—12 m³ capacitate, am ajunge la un număr de circa 100 bucăți de astfel de rezervoare, plus nenumărate ventile, kilometri de conducte, ș.a.m.d. Unica soluție spre a simplifica problema a fost mărirea volumului rezervoarelor, legată dacă e posibil de „continuizarea” maturației, adică de desființarea ventilelor și de trecerea neîntreruptă a viscozei din rezervor în rezervor, cazul rezervoarelor proiectate de firma Maurer-Berne și utilizate la Combinatul de fibre artificiale Brăila.

X.6. Filabilitatea viscozei, respectiv proprietatea de a forma fire

Coerența condiționată prin puncte de aderență temporare al fazei disperse din viscoză conferă acesteia proprietatea de a forma fire. Prin aceasta se înțelege că la scurgerea dintr-un vas adecvat, dintr-o pipetă, sau capilară, se formează un fir lichid, care are o lungime anumită, pentru a se rupe apoi, iar o parte să-și redobîndească lungimea sa interioară. Același fenomen apare și prin aceea că un corp imersat în viscoză, ca de exemplu o vergea din sticlă, cînd este scos, trage în urma sa un fir lichid. Jochims [340] ca și Thiele și Lamp [341] au creat aparate pentru a urmări prin măsurători proprietatea de filabilitate a viscozelor. Lungimea firului lichid produs este folosită ca măsură pentru „filabilitatea” viscozei respective.

Denumirea de filabilitate se bazează pe cunoașterea că filabilitatea unui lichid constituie premise, ca din el să se tragă fire solide. Este necesar să se menționeze că filabilitatea și comportarea la filare nu sînt același lucru în sens practic [342]; în industrie se înțelege prin filabilitate mai degrabă comportarea generală în procesul tehnic al filării unei viscoze, ceea ce nu depinde numai de filabilitatea ei.

Mult timp s-a crezut că filabilitatea ar fi o proprietate a unor substanțe chimice anumite. Cercetările lui Oswald [343] au dus totuși la constatarea că la filabilitate nu se pune problema unei proprietăți constitutive a substanței dizolvate, ci mai degrabă este vorba despre o stare chimică — coloidală anumită, pe care o pot prelua lichidele filabile în anumite condiții.

Pentru a afla aceste condiții, au fost efectuate cercetări detaliate care pun problema de a lega filabilitatea cu celelalte proprietăți chimice și chimicocoloidale ale viscozei, ca viscozitate, starea soluției, gradul de maturare, gradul de polimerizare, tensiunea superficială activă ca și viscozitatea structurală și în acest sens s-a căutat sistematic să se descopere legături între aceste proprietăți și filabilitate [344—347].

După constatările lor, se ajunge la concluzia că o filabilitate înaltă există :

- la o anumită viscozitate suficient de înaltă ;
- la o valoare anumită a viscozității limită ;
- la o anumită viscozitate diferențială ;
- la un anumit grad de maturare ;
- la o viscoză neprelucrată mecanic prea intens ;
- la o tensiune superficială scăzută a viscozei.

Toate aceste rezultate confirmă presupunerea lui Oswald, după care filabilitatea este legată de o stare chimic coloidală anumită. Sistemul trebuie să posede o anumită viscozitate, acest lucru fiind necesar, ca să existe de fapt o compactizare, în firul lichidului și ca să se dea suficientă substanță la tragerea firului. Aici este indiferent, așa cum o arată cercetările, dacă viscozitatea avantajoasă pentru filabilitate a fost determinată de gradul de polimerizare, de gradul de substituție sau de gradul de maturare al viscozei, ceea ce face să se deducă din împrejurare, că valorile optime de filabilitate pot fi situate în funcție de viscoza existentă la diverse durate de maturare. Pentru a aduce rezultatele la un numitor comun, se poate spune că există o filabilitate optimă, când particulele dispersate în viscoză au atins o anumită mărime prin asociație sau agregare.

Faptul că filabilitatea crește și în primele ore de maturare, în timp ce viscozitatea scade, poate fi ușor explicat prin aceea că agregatele de lanțuri care mai există aici, care depășesc mărimea necesară pentru filabilitatea optimă, se împart prin xantogenare umedă și se formează asociații legate doar prin puncte de prindere temporară, fiind de mărimea necesară.

Este important ca punctele de prindere între asociații să fie temporare, deci libere și să nu se fi format încă asociații sau agregate cu puncte de prindere fixe, așa cum e de pildă cazul la viscoze înalt maturate. Aceasta reiese din scăderea filabilității la viscoză cu grad de maturare ridicat, puncte de prindere permanente ar împiedica particulele să se deplaseze în direcția de curgere. Efectul favorabil a agenților superficiali activi ar trebui să fie explicat printr-o ridicare a capacității de curgere, prin diminuarea

tensiunii superficial active a sistemului. Observația că în prezența agenților superficial activi maximul de filabilitate va fi deplasat spre durată de maturație mai lungă se poate explica prin aceea că agenții superficial activi acționează împotriva unei cristalizări în grup, adică ele întârzie formarea de particule cu puncte de prindere. Erbring ca și Thiele și Lamp au stabilit că există o filabilitate optimă atunci când viscoza trece de la starea de soluție la starea de gel.

Unii cercetători au arătat că filabilitatea crește odată cu descreșterea viscozității structurale. Această presupunere este apropiată de realitate deoarece de exemplu după cercetările lui Michailov și Zawjalowa [348] viscozitatea structurală a viscozei crește odată cu scăderea gradului de substituție al xantogenatului și filabilitatea scade odată cu creșterea gradului de substituție (după câteva zile de maturație). O legătură corespunzătoare între viscozitatea structurală și filabilitate a fost găsită de Inagaki [349] și la carboximetilceluloză, la care filabilitatea crește odată cu scăderea viscozității structurale. În fine mai există și observația după care filabilitatea poate crește prin agenți superficial activi, ceea ce pledează pentru legătura cu viscozitatea structurală [350].

Schurz consideră o astfel de legătură ca dată, dacă valoarea joasă necesară pentru o filabilitate optimă pentru viscozitatea structurală este produsă într-adevăr de o distrugere a structurilor soluției, deci printr-o creștere a mobilității particulelor dispersate. Aceasta nu este întotdeauna valabilă deoarece viscozitatea structurală nu este numai o exprimare a structurilor propriu-zise, ci depinde și de influențarea particulelor și forțelor de curgere, datorită cărora ele se pot deforma și se pot modifica în ceea ce privește orientarea lor.

X.7. Coagularea, gelifierea și sinereza

X.7.1. Coagularea

În ceea ce privește comportarea ei chimico-coloidală, viscoza este considerată ca soluție apoasă a unui electrolit coloidal anionic cu grupe ionice legate constitutiv (grupe de xantogenat) și grupe oxihigroscopice neionogene (grupe de hidroxil). Prin coagulare, se înțelege o întărire a sistemului dispers coloidal, printr-o aglomerare a moleculelor ce se deplasează mai mult sau mai puțin liber în dispersie și asociații producându-se agregări mai mari. Aceste agregări se deosebesc pe lângă diametrul lor mai mare și printr-o mișcare browniană redusă, printr-o formă modificată ca și printr-o etanșare modificată a particulelor care se găseau inițial în soluție. P. H. Hermans [351] consideră procesul de coagulare ca procesul invers al unei umflări nelimitate. Aceasta presupunând existența unui germene de cristalizare, pe care se pot depune alte molecule sau asociații. Dacă în urma

tensiunii superficial active a sistemului. Observația că în prezența agenților superficial activi maximul de filabilitate va fi deplasat spre durata de maturație mai lungă se poate explica prin aceea că agenții superficial activi acționează împotriva unei cristalizări în grup, adică ele întârzie formarea de particule cu puncte de prindere. Erbring ca și Thiele și Lamp au stabilit că există o filabilitate optimă atunci când viscoza trece de la starea de soluție la starea de gel.

Unii cercetători au arătat că filabilitatea crește odată cu descreșterea viscozității structurale. Această presupunere este apropiată de realitate deoarece de exemplu după cercetările lui Michailov și Zawjalowa [348] viscozitatea structurală a viscozei crește odată cu scăderea gradului de substituție al xantogenatului și filabilitatea scade odată cu creșterea gradului de substituție (după câteva zile de maturație). O legătură corespunzătoare între viscozitatea structurală și filabilitate a fost găsită de Inagaki [349] și la carboximetilceluloză, la care filabilitatea crește odată cu scăderea viscozității structurale. În fine mai există și observația după care filabilitatea poate crește prin agenți superficial activi, ceea ce pledează pentru legătura cu viscozitatea structurală [350].

Schurz consideră o astfel de legătură ca dată, dacă valoarea joasă necesară pentru o filabilitate optimă pentru viscozitatea structurală este produsă într-adevăr de o distrugere a structurilor soluției, deci printr-o creștere a mobilității particulelor dispersate. Aceasta nu este întotdeauna valabilă deoarece viscozitatea structurală nu este numai o exprimare a structurilor propriu-zise, ci depinde și de influențarea particulelor și forțelor de curgere, datorită cărora ele se pot deforma și se pot modifica în ceea ce privește orientarea lor.

X.7. Coagularea, gelifierea și sinereza

X.7.1. Coagularea

În ceea ce privește comportarea ei chimico-coloidală, viscoza este considerată ca soluție apoasă a unui electrolit coloidal anionic cu grupe ionice legate constitutiv (grupe de xantogenat) și grupe oxihigroscopice neionogene (grupe de hidroxil). Prin coagulare, se înțelege o întărire a sistemului dispers coloidal, printr-o aglomerare a moleculelor ce se deplasează mai mult sau mai puțin liber în dispersie și asociații producându-se agregări mai mari. Aceste agregări se deosebesc pe lângă diametrul lor mai mare și printr-o mișcare browniană redusă, printr-o formă modificată ca și printr-o etanșare modificată a particulelor care se găseau inițial în soluție. P. H. Hermans [351] consideră procesul de coagulare ca procesul invers al unei umflări nelimitate. Aceasta presupunând existența unui germene de cristalizare, pe care se pot depune alte molecule sau asociații. Dacă în urma

stării de descompunere în special moleculare respectiv cvasimoleculare, conținutul de porțiuni cristalizate din viscoză poate să fie foarte redus, el poate iniția o cristalizare [352, 354].

Baule și colaboratori au arătat cum se poate imagina creșterea particulelor la coagulare, părerile lor sînt reprezentate schematic în figura X.25 și explicate mai îndeaproape. Cercetări remarcabile se datoresc lui Stuart [355] fiind făcute pe polietilenă, dar aceste cercetări se pot face și la alți polimeri superiori cu macromolecule filiforme.

Aici poate acționa chiar partea dreaptă a unei molecule separate ca germene de cristalizare, dacă un al doilea nu se află la o distanță prea mare, de la care un capăt sau un segment poate să ajungă în intervalul de acționare al primului. Acest lucru este arătat schematic în fig. X.26. Figura mai arată, că teoretic în astfel de germeni în creștere pot fi legate și macromolecule filiforme în formă cutată (poziția II în figură). Acest fenomen este cunoscut că în cazul mai multor polimeri sintetici superiori filiformi și în ultimul timp se discută și pentru celuloză. Este de reținut că după Stuart se pot forma în acest mod germeni de aceeași lungime (formare indusă de germeni) și că această lungime corespunde grosimii lamelor formate în timpul coagulării particulelor. De aceea Stuart presupune că forma constructivă a unui coagulat este determinată de forma germenuiului. Lamelle și forme de benzi sînt de asemenea preferate energetic deoarece se înțelege că ele pot fi întâlnite și la structurile

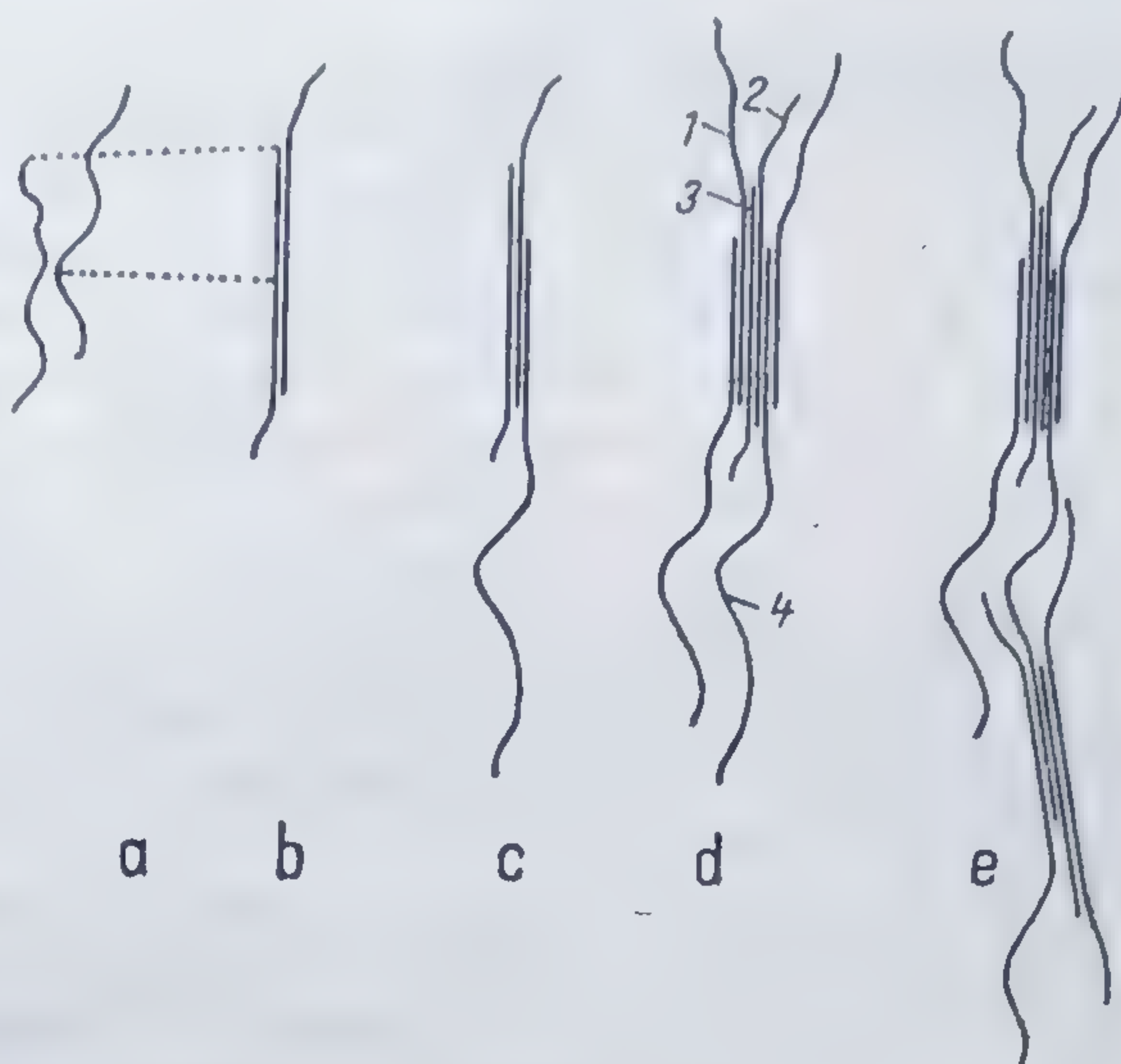


Fig. X.25. Asociație de molecule de celuloză în soluție :

a — molecule separate, ondulate; *b* — direcție paralelă în zona de atingere reciprocă; *c* — prinderea unei alte molecule și începerea formării de micle; *d* — miceliul în franjuri format din franjuri, care nu au ajuns la asociație (1, 2); 3 — molecula prinsă în miceli; 4 — moleculă captată din vecinătatea miclei formate; *e* — micela cooptată, învecinată (după Baule, Kratky și Treer).

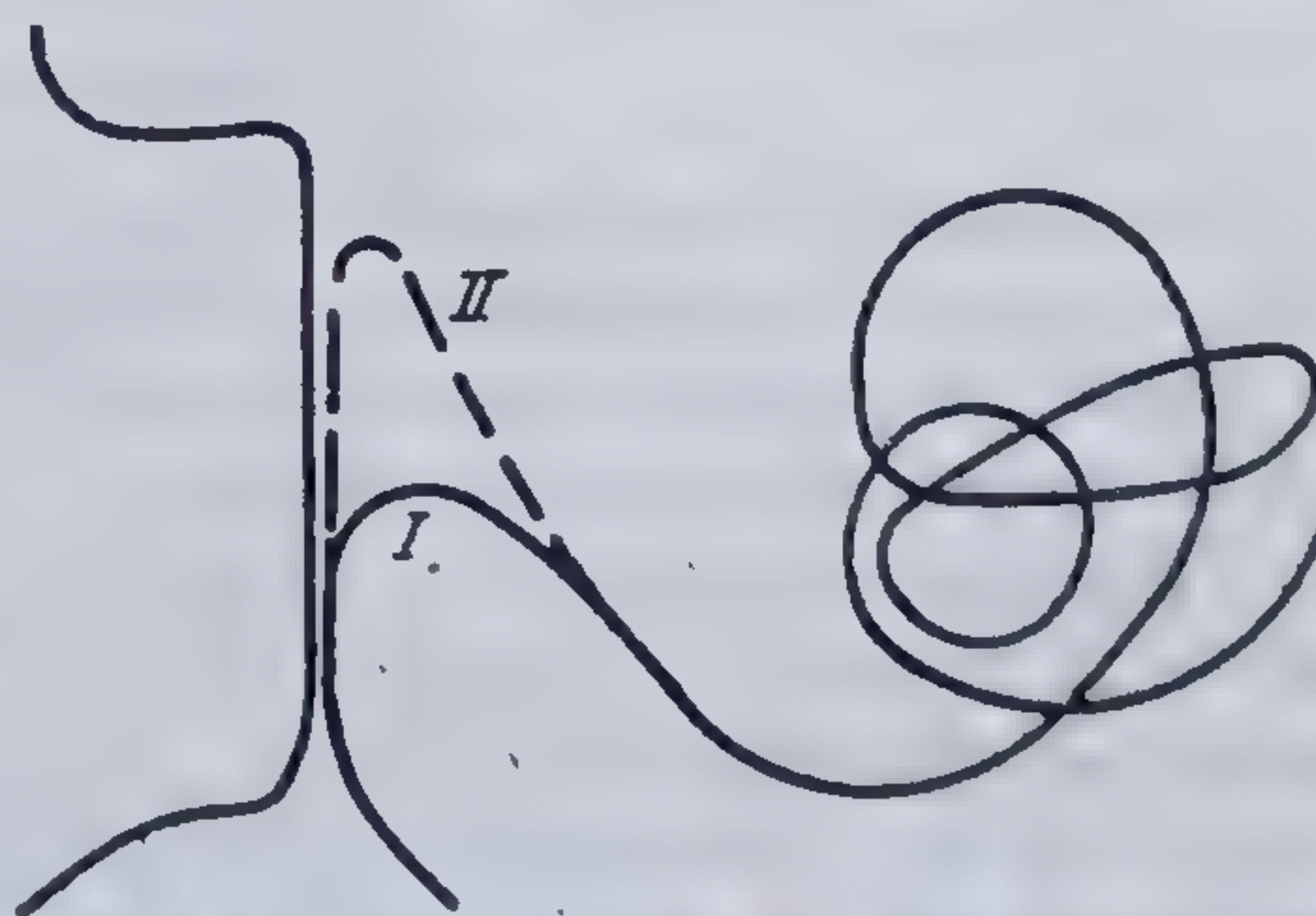


Fig. X.26. Formare de germeni de cristalizare din molecule separate.

care se formează în procesul de filare a fibrelor. Fig. X.26 mai dă o explicație : face să se înțeleagă că formarea germenului trebuie să se desfășoare lent, deoarece destinderea moleculei poate fi posibilă numai prin învingerea unei rezistențe și prin consum de multă energie, viteze mari de formare de germeni, așa cum au fost presupuse de către Gerngross, Hermann și Abitz [356]. Stuart le consideră ca imposibile. Faptul că faza dispersată în viscoză se menține în soluție în special prin solvatare, are drept consecință că coagularea poate fi produsă și prin agenții dizolvanți. Ca atare interesează în primul rând soluțiile de sare. Ele acționează ca coagulanți, dacă nu sînt în situația să formeze cu celuloza complecși solubili. Dar și alte substanțe higroscopice ca de exemplu alcoolul etilic sau metilic, pot să coaguleze viscoza. Acest tip de coagulare este denumită după Oswald ca „coagulare prin extragerea solventului”. Dacă acestea se obțin prin adăugare de soluții de sare atunci se vorbește de „desalinizare”.

Nu există încă date exacte asupra mecanismului desolvatării produse în acest mod, totuși se poate presupune că dacă depășirea unei anumite concentrații — concentrații reduse care slăbesc numai încărcarea particulelor sau o ridică — forțele care leagă apa ionilor disociați cu electrolitul adăugat înving forțele care leagă apa fazei disperse și astfel, prin măsurarea propriului lor înveliș de apă, extrag din substanța dizolvată atîta apă, încît nu mai rămîne la dispoziție suficient solvent și se ajunge la solidificare. Pentru această coagulare acționată prin electroliți adăugați este caracteristică că ionii de aceeași valență și același semn pot acționa cu intensitate diferită. Acest lucru a fost observat mai întîi de Hofmeister în 1887 ; el a putut așeza ionii într-o anumită ordine cronologică în raport cu efectul lor coagulant (seria de ioni a lui Hofmeister). Pentru soluții alcaline slabe pînă la neutre a rezultat pentru anioni următoarea ordine cu efectul de coagulare în scădere :



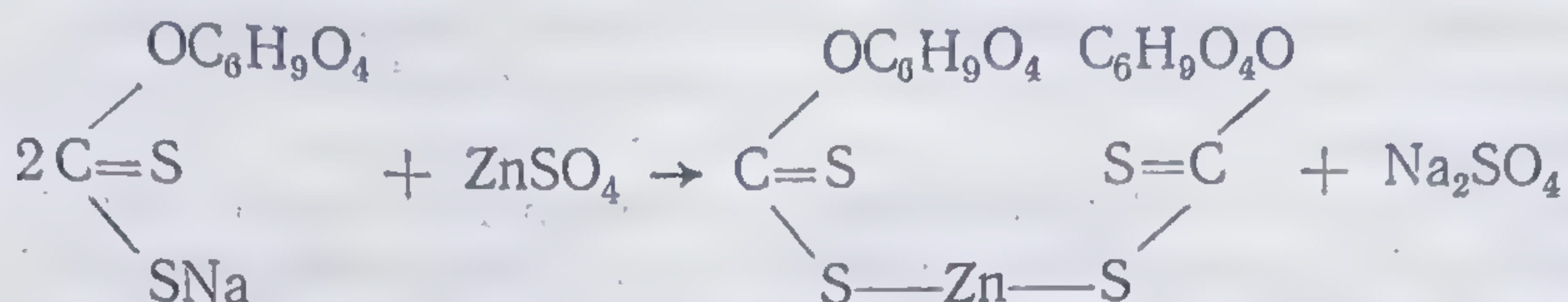
pentru cationi a rezultat următoarea ordine :



Această comportare diferită a ionilor separați este determinată de raza ca și de gradul de hidratare. Din aceasta se vede că în ceea ce privește de exemplu seria de cationi indicați mai sus, după cercetările lui Goldschmidt raza ionilor crește în aceeași ordine.

Raza de creștere a ionilor are ca urmare o forță de coagulare care scade. O legătură corespunzătoare există între capacitatea de coagulare și gradul de hidratare a ionilor ; ioni puternic hidratați acționează ca coagulanți mai slabi decît ionii mai puțin hidratați [357]. La coagulare prin electroliți cu cationi plurivalenți, ca de exemplu la zinc care este deosebit de interesant pentru procesul practic de filare, mecanismul de coagulare se

desfășoară astfel : are loc un schimb al ionilor de sodiu al xantogenatului cu ioni de zinc (formare de gel ionotrop) astfel se poate forma dixantogenatul de zinc.



Această legătură este datorită disociației ei slabe fiind mai greu solubilă decât xantogenatul de sodiu ; zincul datorită bivalenței sale, se poate schimba cu atomii de sodiu în molecula învecinată de xantogenat datorită căreia poate să ajungă la o reticulare a moleculei prin formarea de punți. Ambele au drept consecință o întărire a soluției de viscoză.

La coagularea viscozei cu alcool, este vorba, așa cum s-a menționat, și de o dizolvare ce este produsă de tendința puternică a moleculei de alcool spre formarea de asociații cu moleculele de apă. Acest tip de coagulare se utilizează în laborator, pentru a separa xantogenatul prin precipitare și spălare cu alcool a produselor sale secundare.

În legătură cu aceasta, trebuie să se menționeze și aminele macromoleculare ca și oxizii de polialchilene, care se adaugă la filarea supercordului și a celofibrei cu rezistența mărită. După Götze și Hilgers [358] se mai poate îndepărta apa de solvatare din moleculele de xantogenat ; ele pot forma mai departe la grupele de hidroxil de celuloză în funcție de constituția lor, complecși greu solubili. La poliamine ca și la zinc, se poate ajunge la o întărire a soluției încă după reticulare. În final se mai pot aminti în legătură cu aceasta — totuși neaplicate în practică la viscoză — procedeele de filare uscată, la care coagularea se obține prin evaporarea apei sau solvențului. O îndepărtare de solvent din solul de viscoză și o întărire se poate produce printr-un proces osmotic, totuși nu s-a clarificat, dacă un astfel de fenomen are o mare însemnătate la formarea firului în baia de filare [351]. Trebuie totuși avut în vedere că la întâlnirea soluției de viscoză cu baia de filare ca strat limită se formează mereu o „peliculă“ aceasta fiind premiza că filarea este posibilă. Această peliculă nu trebuie să fie confundată cu termenul de „skin“. În măsura în care posedă o structură densă, neumflată, ceea ce depinde de procesul de filare aplicat, este solicitată ca membrană de gel, existînd prin aceasta premiza pentru desfășurarea procesului osmotic. Posibilitatea, prin care coagularea la formarea firului ar putea să se bazeze parțial pe o dehidratare ca urmare a proceselor osmotice, a fost semnalată mai întîi de A. Herzog [359] ca și de Lottermoser și Schiel [360]. Herzog a arătat, că secțiunea unei fibre în aceleași condiții de filabilitate se contractă și devine mai mică odată cu creșterea conținutului de sare din baia de filare.

Cantitățile de lichid care cresc, corespunzător legilor generale ale osmozei și dializei cu creșterea conținutului de sare a băii de filare, ajung

din jetul de viscoză prin membrane de gel, în afară, în baia de filare. În special forma cutată caracteristică a fibrelor care constă din manta și miez nu poate fi explicată altfel decât prin desfășurarea proceselor osmotice. Trebuie însă să se menționeze aici, că în ultimul timp mai mulți cercetători au presupus că ar fi vorba la ieșirea lichidului din jetul de viscoză de un proces sinergetic.

Intrucât băile de filare cuprind, în măsura în care nu este vorba de procedee speciale, pe lângă electroliți și acizi, este necesar, să se vorbească și de coagularea produsă datorită acizilor. Acizi tari, ca de exemplu acidul sulfuric, produc pe lângă neutralizarea alcaliilor viscozei, o disociere rapidă a grupelor de tiocarbonat din molecula de xantogenat, datorită cărora se reduc mereu aceste grupe solubilizante. Coagulantul produs prin aceasta nu mai este în final xantogenat de celuloză, ci hidrat de celuloză.

Important este faptul că la toate procesele de coagulare descrise nu se ajunge la o separare de faze a sistemului deci la o flăcărare sau sedimentare a viscozei. Coagulantul rămâne mai degrabă în continuare solvatilizant, căci formează un gel bogat în lichide, compact.

Dacă se face abstracție de coagularea prin osmoză și dializă ca și prin evaporare, atunci se poate spune că prin coagulare, se produce o depunere a apei existente. Aceste legături sînt importante pentru noțiunea „umflare gel” care are un rol important în special la procedeele de filare moderne.

X.7.2. Gelifierea

Dacă o viscoză se lasă să îmbătrînească mai mult timp, se ajunge treptat la o întărire a soluției. Acest proces se numește gelifiere sau închegare voluntară.

La gelifierea viscozei au loc două procese paralele ; mai întîi mișcarea browniană în interiorul sistemului produce o întîlnire a particulelor care formează apoi puncte de prindere, așa încît la o concentrație suficientă de xantogenat se produce treptat un schelet stabil. Pe lângă aceasta se mai desfășoară procesul de maturare a viscozei cînd xantogenatul disociază la îmbătrînire grupe de tiocarbonați, deoarece se produc în număr tot mai mare grupe hidroxilice, care se pot lega prin punți de hidrogen cu grupe hidroxilice ale moleculelor învecinate de xantogenat. Concomitent crește în viscoză prin reacția produselor de disociere, cu leșia de sodiu, conținutul de electrolit, care scade în mod suplimentar solubilitatea fazei de dispersie. Contrar coagulării nu intervine la gelifiere o scădere a solvării particulelor dizolvate [361]. Rezultatul gelifierii este un corp solid bogat în lichide de aceeași formă și mărime. La viscoza gelifiată este vorba de un așa-numit „liogel”, așa cum l-a definit Manegold [362]. Această stare se deosebește de structura soluției de viscoză inițială, numai prin aceea că între particulele care se mișcă liber la început au intervenit acum locuri de prindere sau legare, care împiedică mișcarea de translație a particulelor.

Lichidul într-un astfel de gel rămâne legat prin solvatare, liosorbție și forțe capilare, dar prin comprimarea gelului el poate fi presat afară din acesta [363]. Gelifierea poate fi privită și ca o treaptă preliminară a coagulării. Este caracterizată prin aceea că la gelifiere macromișcarea browniană, se oprește și continuă numai micromișcarea browniană.

Datorită și caracterului chemogen al gelifierii viscozei se înțelege că toți factorii care întârzie disocierea grupelor de sulfiocarbonat prelungesc și durata de viață a stării sol, deci amână trecerea în starea de gel. Aici trebuie menționat în primul rând gradul de substituție al xantogenatului. Un grad de substituție mai înalt întârzie gelifierea. Efectul contradictoriu este declanșat de concentrația xantogenatului în creștere, deoarece datorită acestui lucru crește probabilitatea întâlnirii particulelor. O creștere a concentrației celulozei în viscoză de exemplu de la 5 la 7% reduce durata de viață a stării de sol cu oca 60 ore.

Durata de viață a stării sol depinde și de starea de dispersie care există în viscoză, cu cât dispersarea este mai fină, cu atât intervine mai târziu gelifierea. Deoarece starea de dispersie depinde de concentrația leșiei de sodiu, în care este dizolvat xantogenatul durata de viață a stării sol depinde de asemenea de concentrația leșiei de sodiu.

Pentru fabricile de viscoză prezintă interes faptul că adaosuri de agenți superficial activi întârzie gelifierea. Aceasta se bazează pe faptul că ele acționează ca agenți de dispersie sau de peptizare, adică ele ridică prin adsorbție afinitatea particulelor coloidale și ameliorează prin aceasta gradul lor de dispersie.

X.7.3. Sinereza

Un gel de viscoză prezintă după un timp mai îndelungat apariția fenomenului de sinereză. Prin aceasta se înțelege că treptat prin menținerea formei sale și prin separarea lichidului are loc o concentrație. Așa cum a arătat Manegold, se comportă ca o moleculă uriașă sanguină în micromișcare browniană, care se contractă după un singur centru de strângere izotrop. În mod curios, suma volumelor de gel și a fazei lichide crește, cu toate că volumul de gel propriu-zis scade. Aceasta se poate explica prin aceea că la sinereză are loc și o disociere a apei legate prin forțele bipolare, la grupele solvate ale moleculei de xantogenat, luând prin aceasta un volum mai mare. Mecanismul sinerezei nu este încă complet lămurit.

Odată cu contracția crește și rezistența gelului, aceasta are ca urmare faptul că sinereza se produce la început mai repede și apoi se desfășoară treptat mai

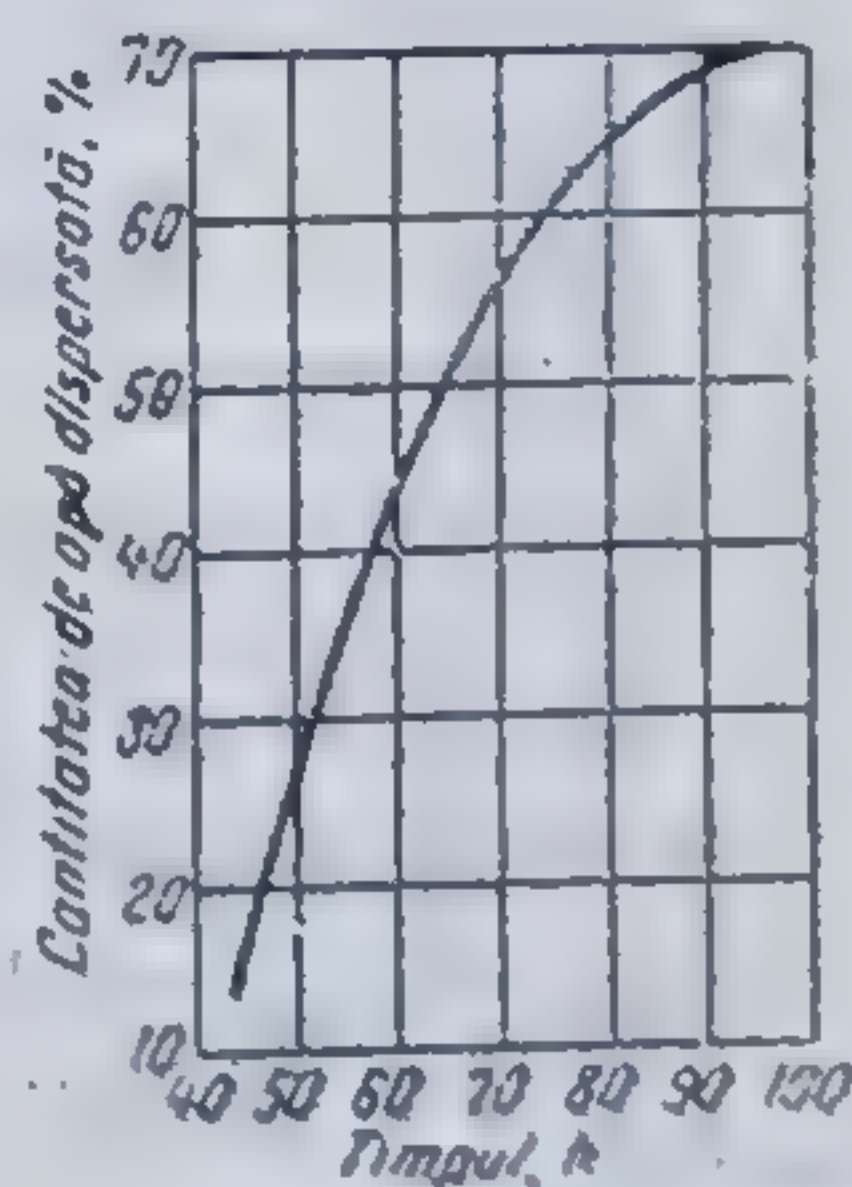


Fig. X.27. Sinereza unui gel de viscoză în funcție de timp.

încet, fig. X.27 arată desfășurarea sinerezei unui gel de viscoză produs printr-o neutralizare cu acid acetic după măsurătorile lui Götze și Strach.

Lichidul care iese la sinereză din gelul de viscoză este de culoare galbenă aurie și conține pe lângă părți mici de xantogenat cantități însemnate de săruri produse la îmbătrânirea viscozei.

X.8. Maturația viscozei

Viscoza proaspăt fabricată, în starea în care părăsește dizolvorul, respectiv amestecătorul, nu prezintă condiții normale de filare. Ea trebuie mai întâi să fie supusă unui proces de maturație al cărui grad depinde de procedeul de filare prevăzut precum și de structura dorită a fibrei. Pentru fabricarea de fire textile de mătase, precum și de celofibră normală se ia în considerație maturația îndelungată, noile fibre cu modulul ridicat în stare umedă, precum și tipurile de supercord și de celofibră rezistente presupun o maturație slabă a viscozei și în acest caz trebuie mult schimbate celelalte condiții de filare în special compoziția băii de filat. La maturația viscozei se produc fenomene chimice și chimico-coloidale.

X.8.1. Procese chimice la maturație

Maturarea chimică este caracterizată prin două aspecte :

- a — reacții care se produc în xantogenat și
- b — reacții între leșia alcalină și produsele care se formează la descompunerea xantogenatului precum și între aceste produse auxiliare.

X.8.1.1. Reacțiile xantogenatului

Principalul fenomen chimic care are loc la maturația viscozei este ruperea grupelor de sulftiocarbonat de moleculele celulozei prin care se formează hidrat de celuloză și produse auxiliare care conțin sulf. Acest proces care începe la dizolvarea xantogenatului avansează într-un timp accelerat la maturația viscozei.

Ruperea grupurilor de sulftiocarbonat în funcție de timpul de maturație se poate urmări prin determinarea valorilor γ . Fig. X.28 indică aceasta la două temperaturi diferite de maturație.

După cum arată figura, ruperea grupurilor de sulftiocarbonat se produce mai repede la începutul maturației și temperatura are o influență considerabilă asupra vitezei fenomenului.

După Bandel [365] ruperea grupurilor de sulftiocarbonat se produce la maturația viscozei conform unei reacții de ordinul 1 care este determinată de egalitatea :

$$\ln \gamma = \ln \gamma_0 - K \cdot t$$

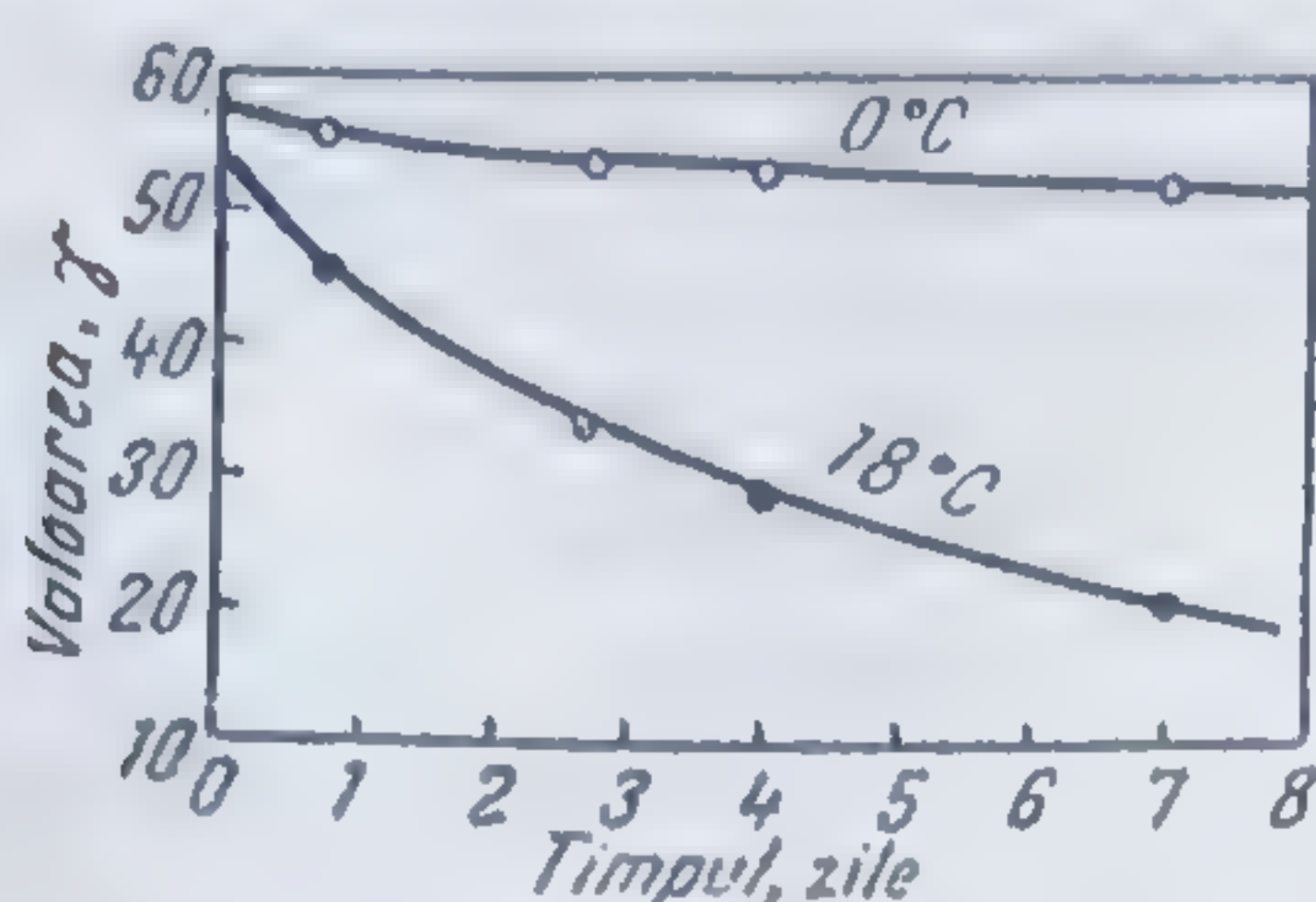


Fig. X.28. Scindarea resturilor de sulfiocarbonat exprimată în valori γ în funcție de timpul de maturație la diferite temperaturi [364].

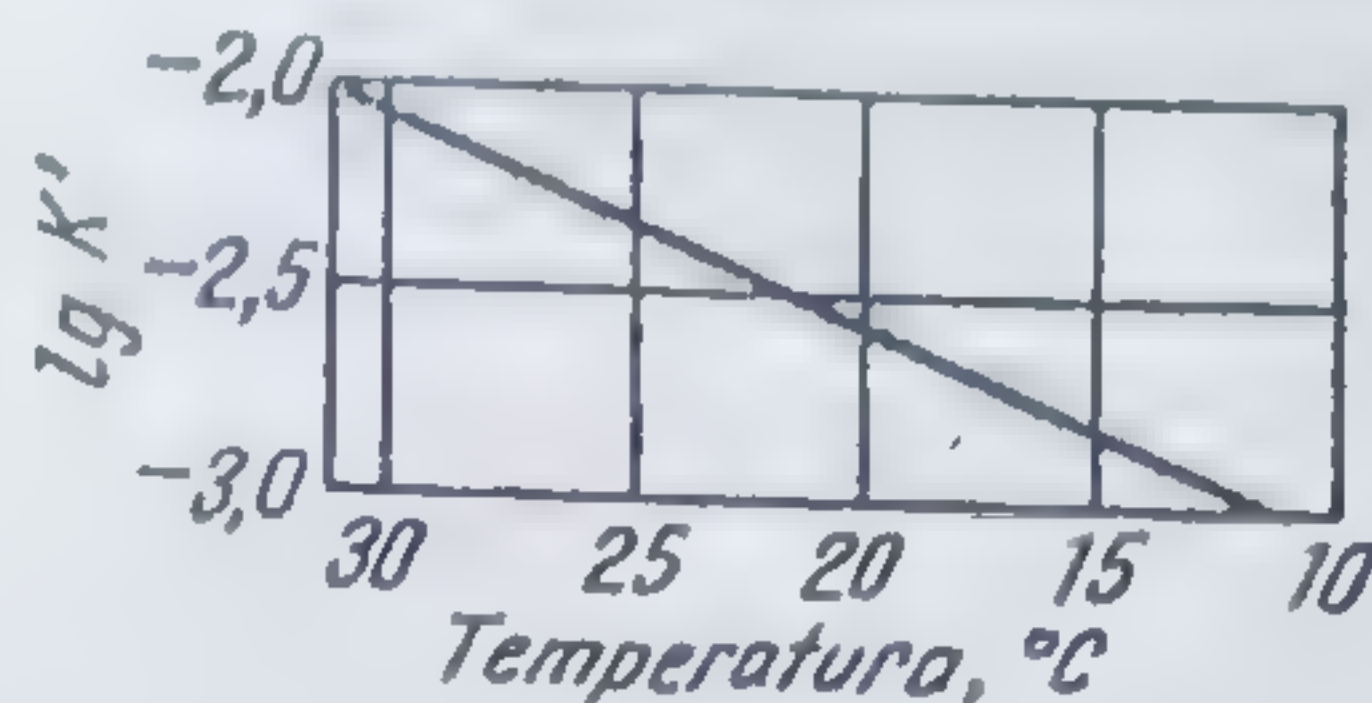


Fig. X.29. Scindarea resturilor de sulfiocarbonat, reprezentată prin logaritmul constantei de viteză, funcție de temperatură.

Kagawa și Kobayaschi [366], precum și Sihtola [367] sînt de părere că la ruperea grupurilor de xantogenat este vorba de o reacție de ordinul 2, de formă :

$$1/\gamma = 1/\gamma_0 + K \cdot t.$$

Acestei concepții i se atașează Shurz și Armbrüster [368] care au determinat și constanta de reacție pentru diferite temperaturi și au găsit următoarele valori :

$$20,7^\circ\text{C} \quad K_1 = 0,52 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

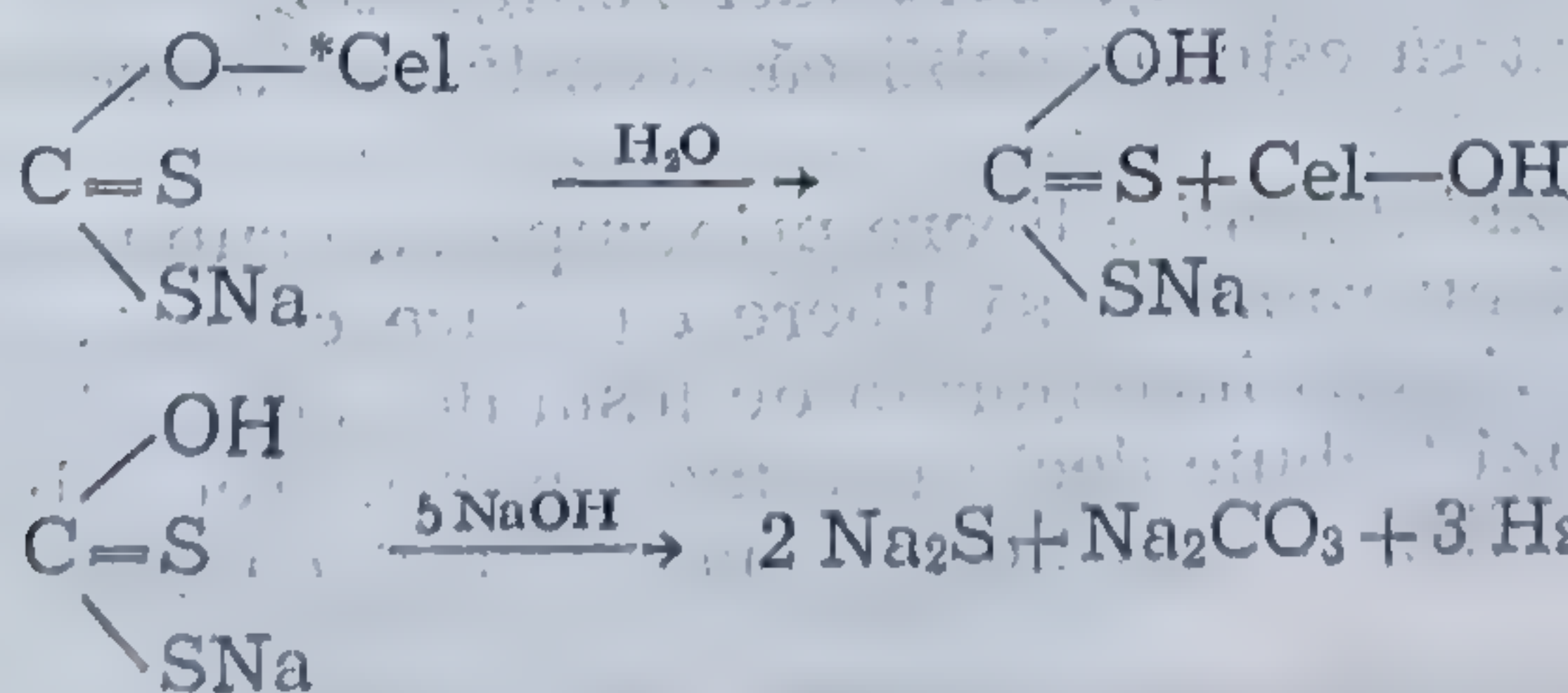
$$25^\circ\text{C} \quad K_2 = 0,773 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$30^\circ\text{C} \quad K_3 = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

După cum reiese din aceste valori, maturația viscozei este o reacție ce se desfășoară relativ încet și o creștere a temperaturii cu 10°C are ca urmare o mărire a constantei de viteză de 2,4 ori (fig. X.29).

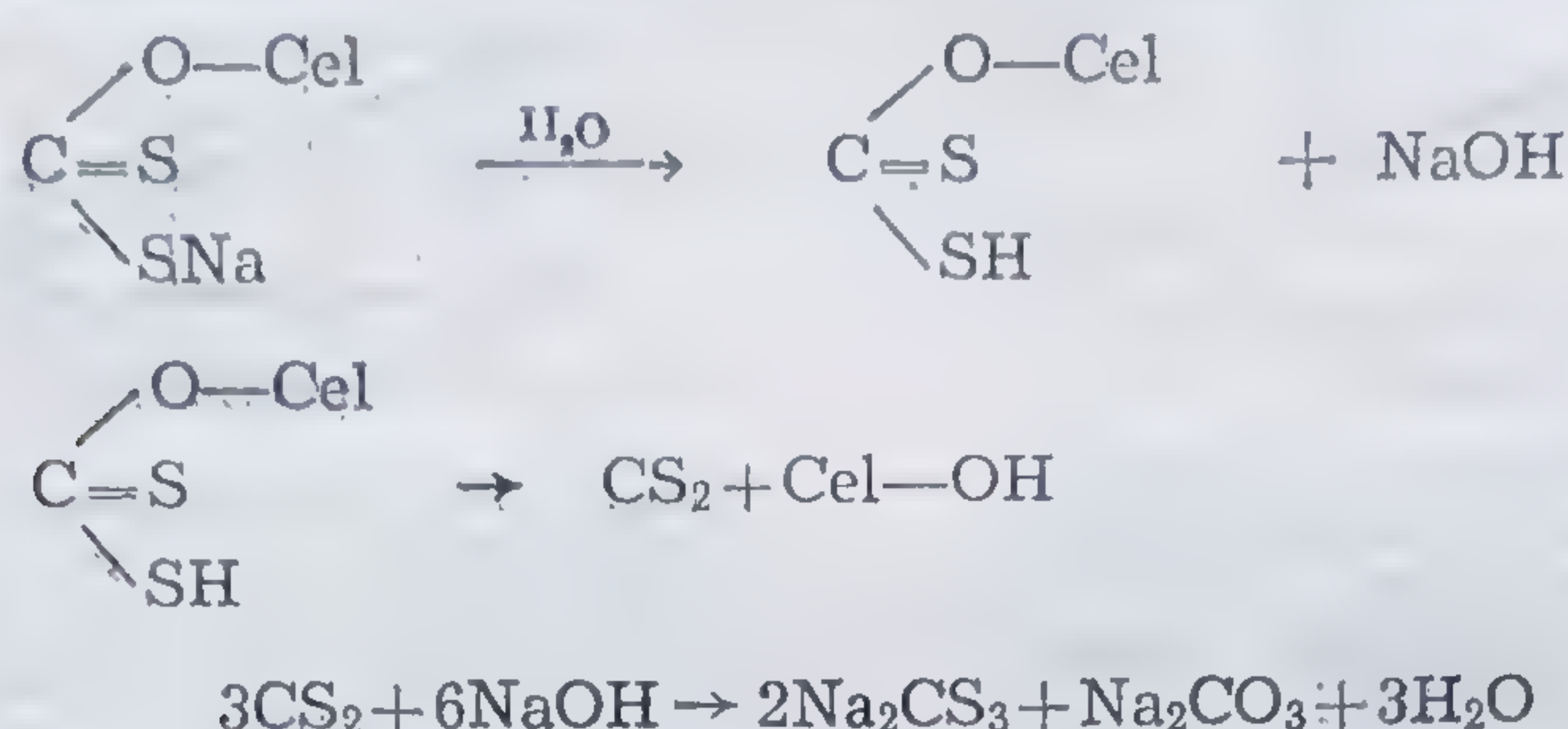
Dar maturația chimică a viscozei nu este un proces omogen și se va putea afirma că cele două ecuații indicate mai sus sînt valabile numai în anumite condiții (compoziția viscozei, raporturile de alcalinitate etc.).

O scindare a grupurilor de sulfiocarbonat este posibilă atît prin saponificare cît și prin hidroliză. Pentru saponificare ar fi valabilă următoarea schemă de reacție :



* Cel = $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4)$.

Scindarea grupurilor de sulfitocarbonat prin hidroliză se va produce după următoarea schemă :



După cum indică reacțiile de mai sus, se produce la saponificare pe lângă carbonat de sodiu ca produs final cu conținut de sulf, sulfură de sodiu, pe cînd la hidroliză se produce ca produs final cu conținut de sulf tritio-carbonat de sodiu.

Formarea diverselor produse finale cu conținut de sulf la saponificare și hidroliză oferă posibilitatea de a decide după care din cele două principii are loc scindarea compuşilor cu sulf în timpul maturației viscozei. Cercetări pe această bază au fost făcute de Klauditz [369]. Cercetările au dus la concluzia că mecanismul reacției este determinat de conținutul de alcalii în viscoză. Așa decurge ruperea grupurilor de sulfitocarbonat în soluție apoasă exclusiv prin hidroliză. În soluție alcalină are loc și hidroliza și saponificarea. La concentrație mărită de alcali, hidroliza regresează luîndu-i locul încetul cu încetul saponificarea. La viscoze obișnuite, hidroliza este preponderentă și abia la o concentrație de alcali peste 17—18% se descompune mai mult de 1/2 xantogenat prin saponificare.

În ceea ce privește gradul de maturație despre care este vorba în practică, se poate spune că la producerea de fibre normale (fir textil și celofibră normală) o viscoză obișnuită care conține circa 7% celuloză și 1,5% sulf sub formă de xantat (=2% sulf total) este maturată într-atît încît conținutul de sulf să ajungă la 0,9—1% [370].

Celuloza eliberată de grupurile de sulftiocarbonat se prezintă în viscoză ca hidrat de celuloză (celuloza II). Cercetări röntghenografice făcute de Shramek [371] au arătat că este probabil că această prefacere trece peste celuloza IV.

Grupurile de hidroxid devenite libere prin ruperea grupurilor de sulftiocarbonat al celulozei nu rămîn însă libere ca atare ci leagă sodiul din leșia de sodiu aflată în viscoza înconjurată de leșia de sodiu. Cantitatea de sodiu legată prin celuloză trebuie deci să se mărească mereu odată cu gradul de rupere a grupurilor de sulftiocarbonat și deci cu durata de maturație.

Reacțiile chimice care au loc în timpul maturației au fost larg dezbătute de o serie de cercetători [372, 377]. Maturația viscozei poate fi mo-

dificată atunci când necesitățile industriei cer fie prin acceleratori sau inhibitori ai proceselor ce au loc [378]. Serkova și colaboratori [379] au analizat schimbarea heterogenității xantogenatului în timpul maturației și rezultatele se prezintă în tabelul X.8.

TABELUL X.8

Schimbarea heterogenității chimice a xantogenatului de celuloză în timpul maturației (după Serkova, Pakschwer și Magilyewski)

Frația de xantogenat	Valoarea lui γ	
	nematurat	După maturația de 16 ore
Nefracționat	45,2	37,3
Prima fracțiune	40,1	36,5
A doua fracțiune	50,4	37,8
A treia fracțiune	53,8	37,2

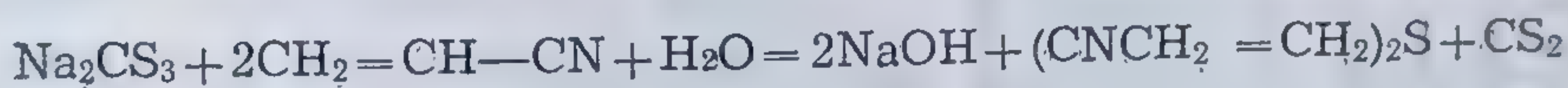
X.8.1.2. Reacții secundare

Așa cum rezultă din reacțiile prezentate anterior la ruperea hidrolitică a xantogenatului se formează sulfura de carbon. Se mai formează sulfura de carbon prin desfacerea tritiocarbonatului :



În legătură cu aceasta Tanemura [380] a cercetat câtă sulfură de carbon provine de la xantogenat și câtă de la tritiocarbonat în funcție de durata de maturație. S-a stabilit că în primele ore de maturație predomină sulfura de carbon provenită din xantogenat. Dealtfel cum este legat sulfurul de xantogenat și de tritiocarbonat în timpul desfășurării maturației este arătat în fig. X.30.

Transformarea tritiocarbonatului în sulfură de carbon poate fi grăbită după Hollihan și Moss [381] dacă se adaugă viscozei acrilonitril :



Aceasta constituie încă o posibilitate de a întârzia ruperea grupurilor de sulftiocarbonat.

Punerea în libertate a sulfurii de carbon în timpul maturației duce la desfășurarea tuturor reacțiilor care sînt posibile între ea și leșia de sodiu, atîta timp cît sulfura de carbon n-a fost consumată în primele ore de maturație pentru rexantogenare.

Descompunerea xantogenatului pe de o parte și desfășurarea reacțiilor auxiliare pe de altă parte au ca urmare creșterea conținutului de electrolit în

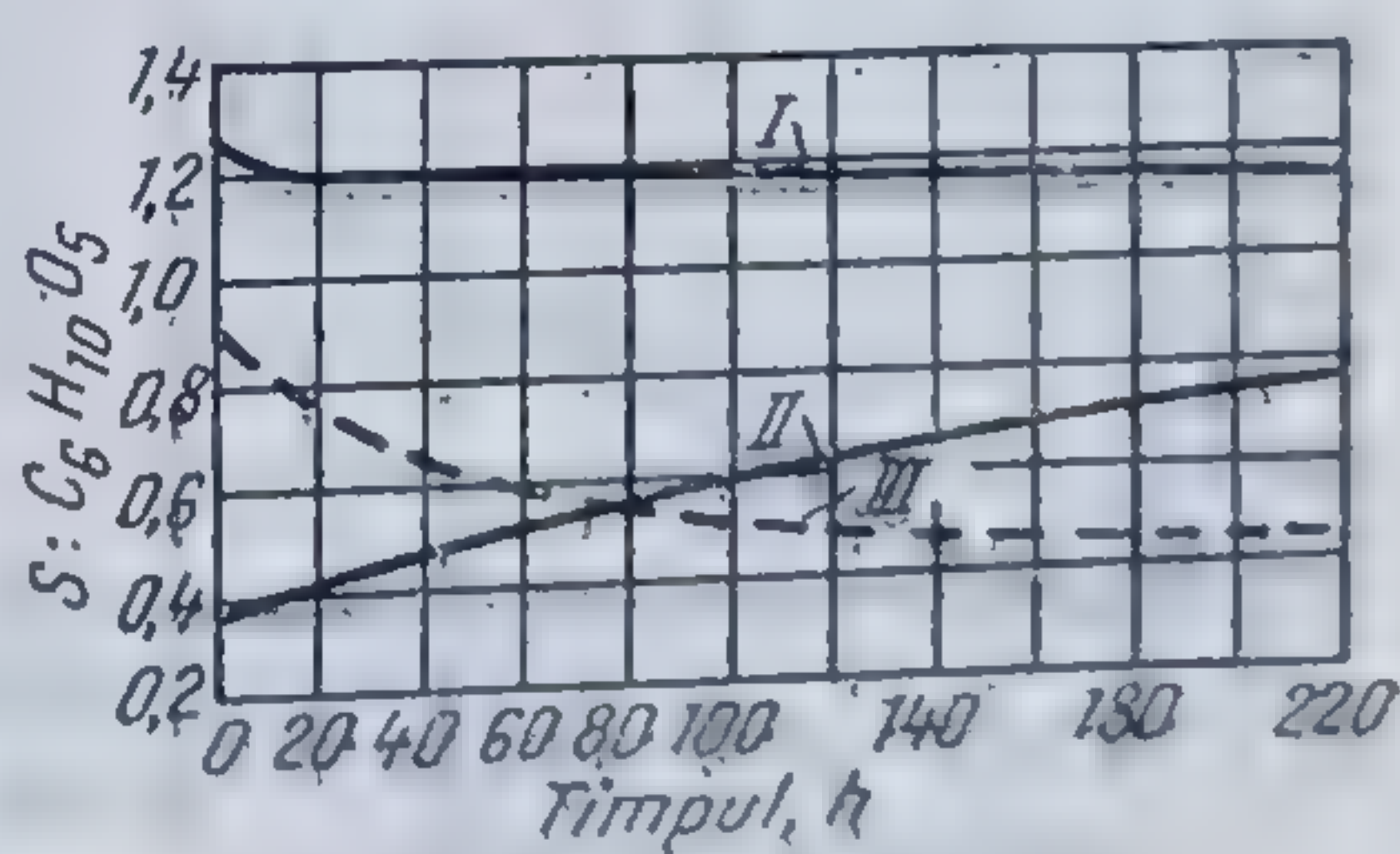


Fig. X.30. :

I — sulf total; II — sulf din tlocarbonat; III — sulf din xantogenat, determinat din viscoză funcție de timpul de maturație [380].

timpul desfășurării maturației. Aceasta se manifestă prin schimbările structurale ale viscozei. Funcție de cantitatea de sulfură de carbon eliberată se poate ajunge la gelatinizarea viscozei.

X.8.2. Procese chimico-coloidale la maturație

Procesele chimico-coloidale ce au loc în timpul maturației determină o modificare a viscozității viscozei, precum și o schimbare a gradului de coagulare.

X.8.2.1. Modificarea viscozității

Viscozitatea se schimbă în timpul maturației într-un fel cu totul caracteristic. După cum arată fig. X.31 care a fost extrasă dintr-o lucrare a lui Heuser și Schuster [382] viscozitatea scade repede în primele ore, apoi funcție de durata maturației are loc o creștere succesivă a acesteia. În cele din urmă viscozitatea crește în așa fel că duce la gelatinizarea viscozei. Pe curba de viscozitate se pot vedea trei părți cu o înclinare pronunțat diferită.

Prima parte abruptă a curbei reprezintă continuarea procesului de dizolvare a xantogenatului care duce la o dispersie fină a particulelor.

Prin lanțurile de celuloză suprasulfurate în special din domeniul amorf, se pune în libertate sulfura de carbon, care intră în reacție cu lanțurile de celuloză insuficient xantogenate. Este vorba în special de părțile in-

terne ale xantogenatului, care se dizolvă apoi în soluție, ceea ce își găsește expresia în scăderea viscozității. Această scădere de viscozitate se oprește când în întregul sistem repartizarea grupurilor de sulfiocarbonat ajunge la stare de echilibru. Scăderea viscozității nu se arată întotdeauna foarte clar deoarece efectul de dizolvare poate fi suprapus unui alt efect parțial sau total cu o influență de mărire a viscozității [383, 387].

Se poate ca la părți insuficient xantogenate ale xantogenatului înainte de a trece în soluție, să aibă loc o umflare puternică. Volumul de acțiune mărit prin umflarea acestor părți produce o creștere a viscozității care contracarează scăderea de viscozitate prin împărțirea restului de părți.



Fig. X.31. Viscozitatea viscozei în funcție de timpul de maturație (după Heuser și Schuster).

Creșterea lentă a viscozității care este exprimată în a doua parte a curbei este o urmare a macromișcării browniene care are loc în interiorul sistemului și care duce încetul cu încetul la o multiplicare de locuri de aderență între moleculele de xantogenat și prin aceasta la perfecționarea unei structuri gel din ce în ce mai mult solidificate. În același timp, are loc aici și o descompunere de grupe de sulfiocarbonat de pe urma căreia crește conținutul de electrolit al viscozei. Aceasta duce la mărirea desolvatării (separării) particulelor dizolvate a căror compactare în asociații și agregate devin tot mai mari fiind favorizată de această situație.

Formarea de agregate din particule în timpul maturației viscozei a fost adesea dovedită de o serie de autori [388, 394].

A treia parte a curbei de viscozitate abruptă este expresia gelatinizării ce se desfășoară repede în liogelul descris anterior.

Desfășurarea viscozității depinde după cum au arătat cercetările lui Lottermoser și Wultsch precum și Bandel în funcție de o serie întreagă de factori și anume de: viscozitatea inițială; concentrația celulozei; concentrația alcalină [395]; temperatura de maturație [368]; prezența de substanțe străine.

Viscozitatea viscozei variază în timpul maturației funcție de conținutul în celuloză [tabelul X.9].

TABELUL X.9

Variația viscozității viscozei
în funcție de conținutul de
celuloză

Conținutul de celuloză în viscoză, în %	Viscozitatea viscozei, în s	
	Experiența I	Experiența II
6,0	22	25
7,5	62	64
9,0	180	190
10,5	491	—

X.8.2.2. Tendința de coagulare

Cu avansarea maturației viscozei crește și tendința ei de coagulare. Creșterea duratei de maturație este urmată de o creștere a punctelor de legătură care determină mărirea particulelor dispersate prin asociere și agregare. Deci, în viscoză după o durată de maturație mai mare există particule mari. O viscoză tânără nematurată, necesită o cantitate de soluție de electrolit mai mare pentru coagulare, decât una care printr-o maturație mai îndelungată, avînd ca urmare mărirea particulelor s-a apropiat mult de punctul de coagulare.

Metoda cea mai veche care se bazează pe acest principiu se datorește lui Hottenroth, iar gradul de maturație determinat se numește gradul Hottenroth ($^{\circ}\text{Ho}$) sau „maturație cu clorură de amoniu”.

La determinarea gradului de maturație cu clorură de amoniu se suprapun efectul coagulării electrolitice și efectul îndepărtării parțiale a solventului alcalin. Aceasta înseamnă că la viscoze, care posedă practic aceeași stare de maturație chimico-coloidală trebuie să prezinte grade Ho diferite în funcție de conținutul de alcali prezenți în viscoză.

Aceasta este arătată în fig. X.32 pentru trei viscoze cu 8,6% celuloză și 7%, 5,0 și 3,7% alcali care arată clar că la un conținut de alcali mai scăzut, corespund grade Ho mai mici. Maturarea de clorură de amoniu nu

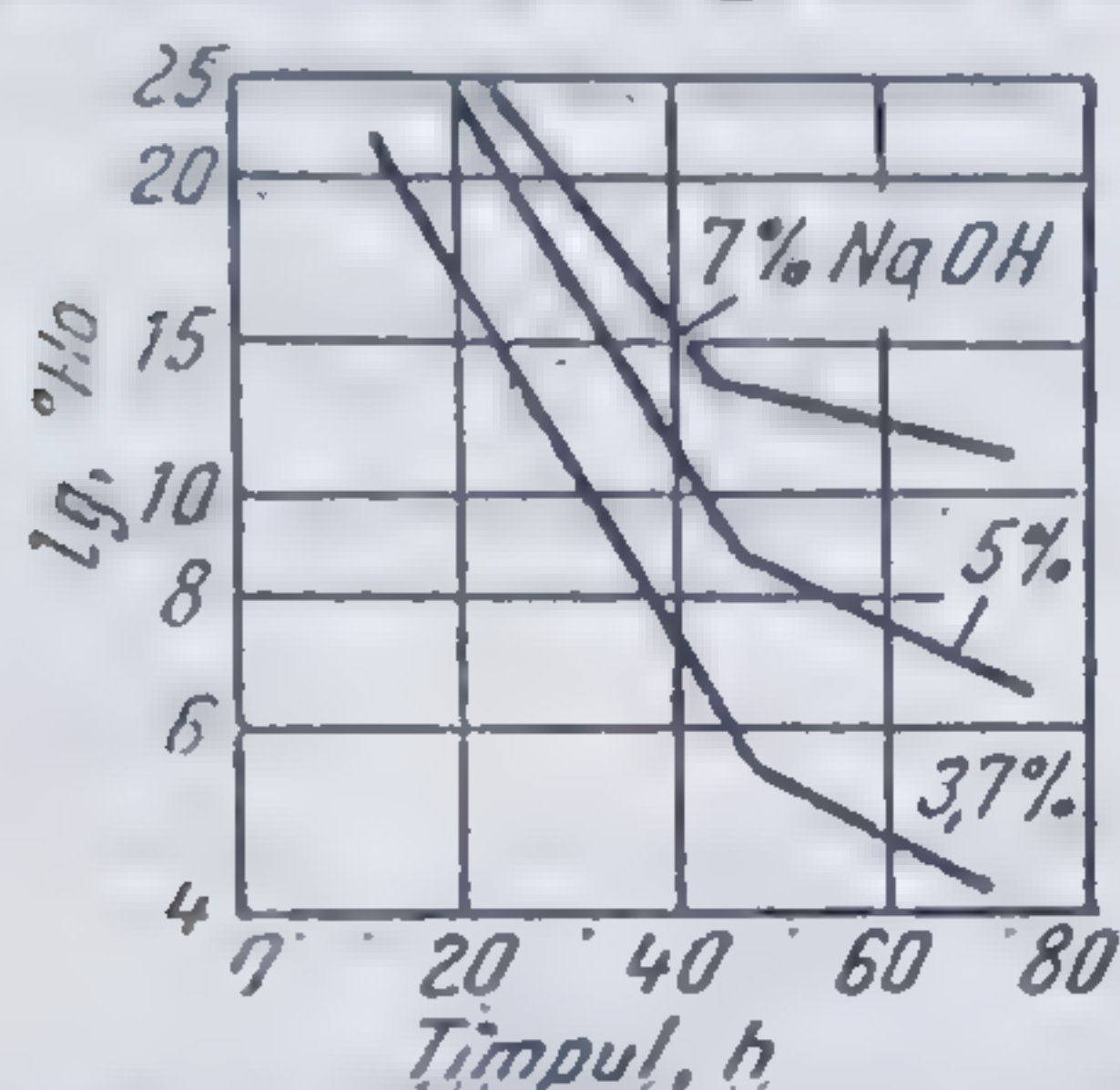


Fig. X.32. Logaritmul gradelor Hottenroth (°Ho) funcție de concentrația în alcalii.

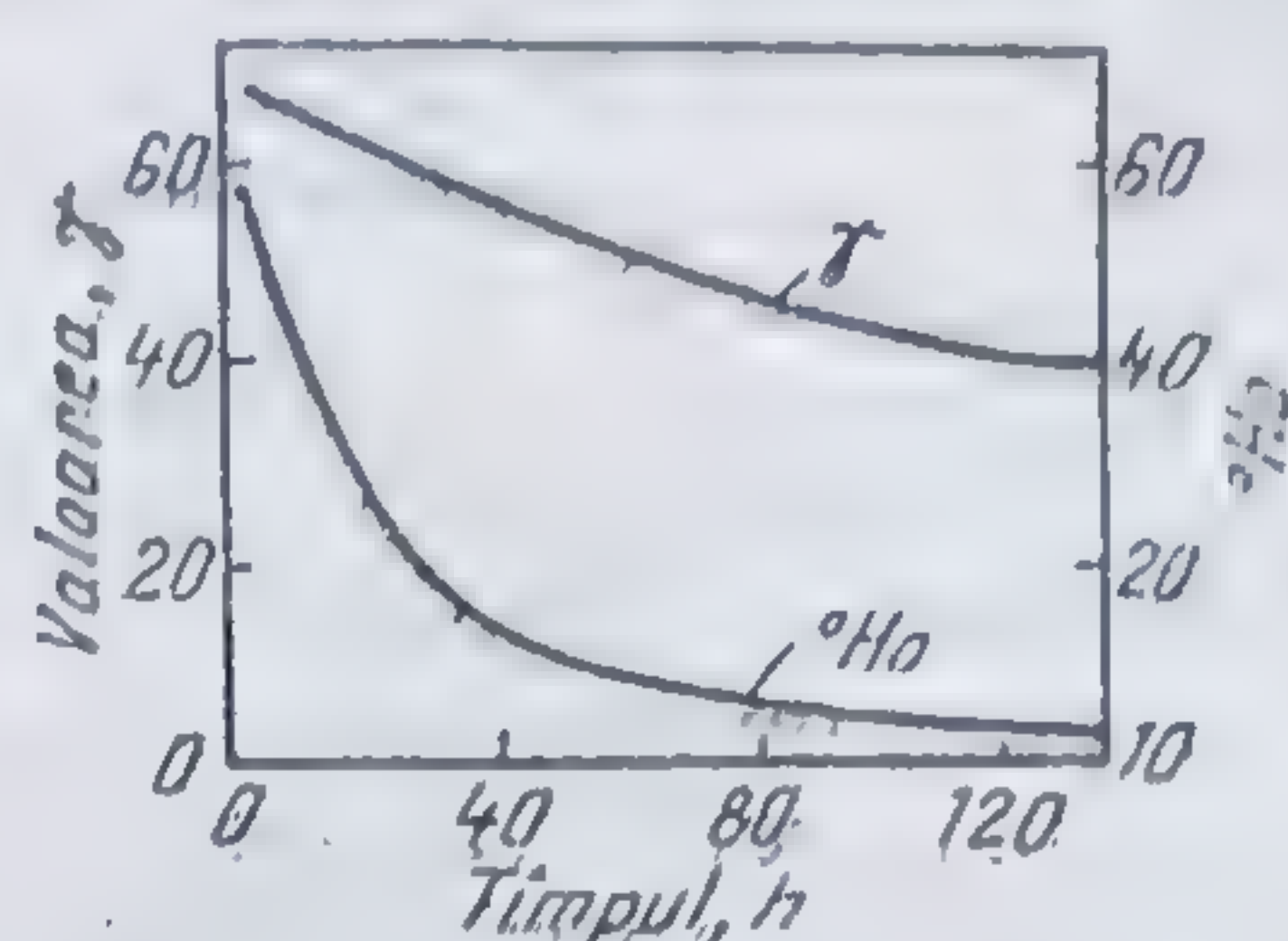


Fig. X.33. Corelația între gradele Ho și indicele γ (după Bandel).

reprezintă însă situația absolut precisă a stării de maturare a unei viscoze [395, 398].

Dacă se compară valorile γ și gradele Ho în timpul maturării viscozei se obține imaginea redată în fig. X.33. Aceasta arată că nu se poate deduce direct din gradele Ho corespondența față de anumite valori γ existente.

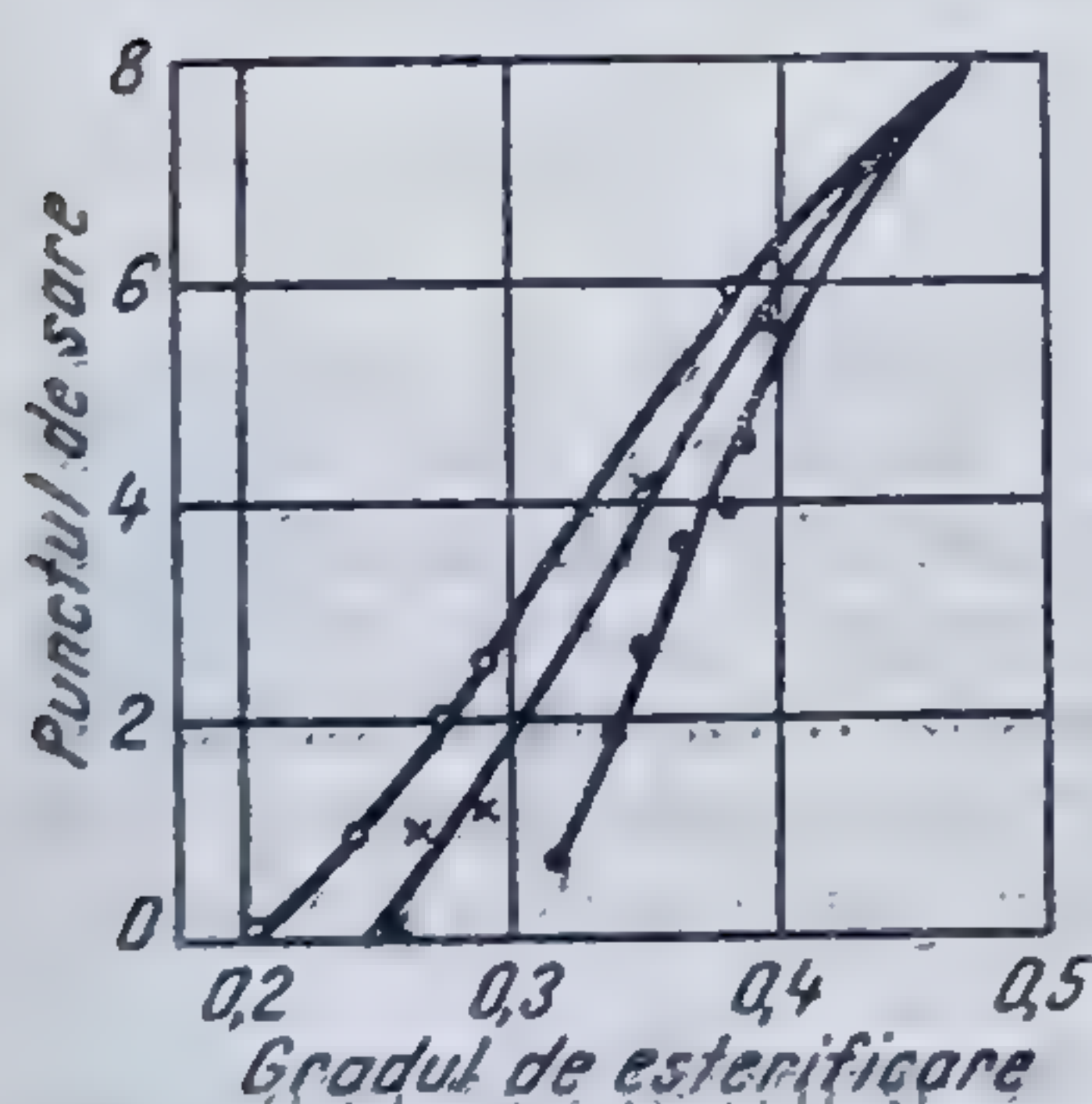


Fig. X.34. Corelația între punctul de sare și gradul de esterificare la diferite temperaturi: o — 0°C; x — 20°C; o — 25°C [401].

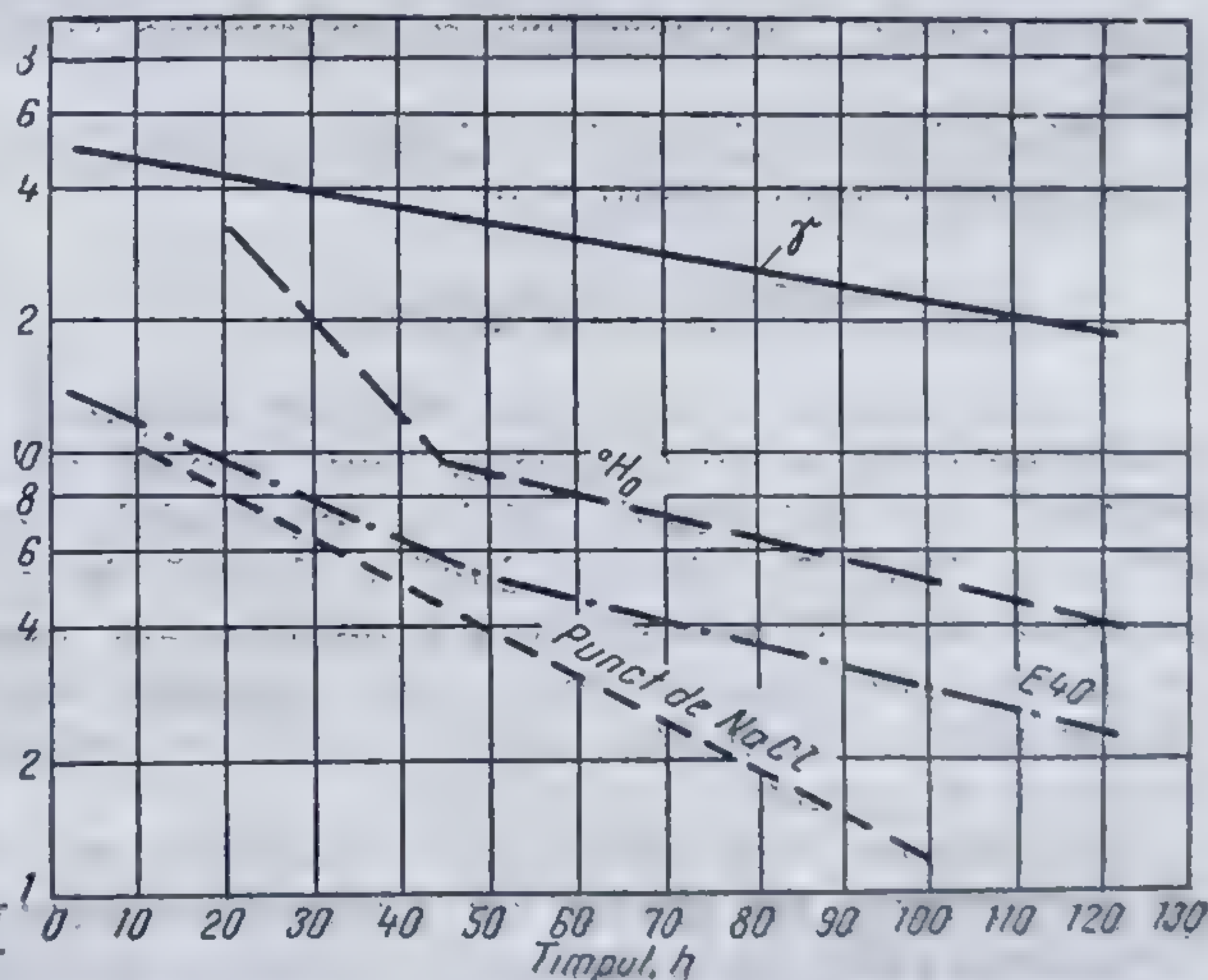


Fig. X.35. Variația indicelui gama, a gradelor Hottenroth și a punctului de sare în timpul maturării.

Alte metode pentru măsurarea stării de maturare chimico-coloidală, sînt determinarea „punctului de sare”, precum și „indicele de electrolit”.

Metode de determinare au fost elaborate de Gernert [399] precum și de Michailow, Maiboroda și Karghin [400].

Pentru determinarea punctului de sare se întrebuintează o soluție neutră de clorură de sodiu, la această determinare este deci vorba de o adevărată coagulare electrolitică (fig. X.34).

Deoarece determinarea punctului de sare necesită mult timp, a fost elaborat de către Mathes [402] așa-numitul indice de electrolit (indice E); metoda a fost mai simplificată de Bandel [403] (E 40 indice). Aceste metode folosesc o soluție de sulfat de amoniu tamponată cu uree. Indicele E prezintă tot o corelare liniară cu grad de xantogenare, respectiv valori γ .

Pentru o privire mai clară s-a reunit din nou în fig. X.35 mersul maturăției viscozei, așa cum se prezintă prin determinarea indicelui γ , a gradului Ho , a indicelui E 40 și a punctului de sare, la care au fost alese ordonatele sistemului de măsuri logaritmice. Figura lasă să se vadă că cea mai bună concordanță există între indicele γ și indicele E , respectiv E 40.

Despre legătura între maturația chimică și coloidală se poate spune, după explicațiile de mai sus, că nu

este deloc atât de neclară cum s-a considerat în general înainte, mai existând anumite divergențe privitoare la concentrația celulozei, conținutul de alcalii ai viscozei și temperatura de maturație.

În tabelul X.10 urmează în încheiere o comparare a gradelor Ho a punctelor de sare și indicele E 40.

TABELUL X.10

Corelație între gradele Ho , punctul de sare și indicele E

Starea de maturație	$^{\circ}Ho$	Punctul de sare	Indice E
Supramaturație	2,5	0,5	—
	6,4	2,0	—
	7,2	2,5	—
	8,0	3,0	—
	8,8	3,5	—
Maturație	10,0	4,0	69
	19,5	6,5	84
	22,2	7,0	86
	—	8,0	91
	—	9,0	96
	—	10,0	100,5
Submaturație	—	11,0	105
	—	12,0	110

XI. Filarea viscozei (formarea firului)

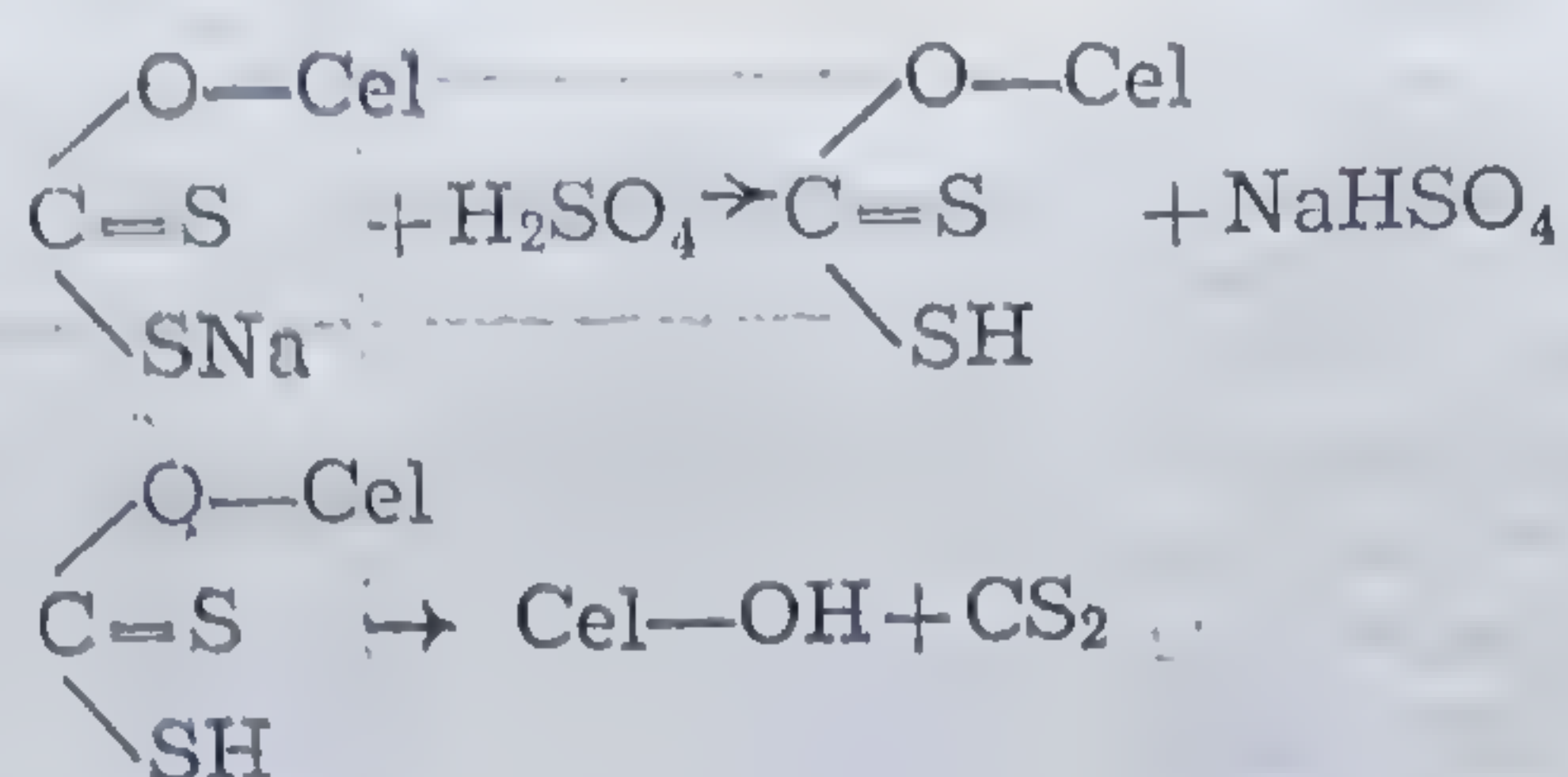
XI.1. Băile de filat

Băile de filat au sarcina să transforme prin coagulare suvița de viscoză lichidă, care iese din filieră și care este formată din xantogenat de celuloză și sodiu, într-un filament de gel aderent, precum și să descompună în acest filament xantogenatul în hidrat de celuloză. În consecință

se produce simultan, sau mai precis spus, la un mic interval unele după celelalte, procese chimico-coloidale și pur chimice. Potrivit acestei situații băile de filat trebuie să conțină atât agenți coagulanți, cât și agenți care să exercite o acțiune de descompunere și acizi.

După cum au stabilit mai mulți cercetători, descompunerea xantogenatului se produce prin intermediul treptei acidului xantogen-celulozic liber. Acest acid ia naștere, atunci când prin difuziunea ionilor de hidrogen pH-ul e scăzut la ≈ 2 . Potrivit cercetărilor lui Hermans [351] precum și ale lui Treiber și colaboratori [405], acidul xantogen celulozic se produce foarte repede, în timp ce descompunerea, care îi urmează, are loc relativ încet.

Transformarea xantogenatului în hidrat de celuloză poate fi deci formulată astfel :



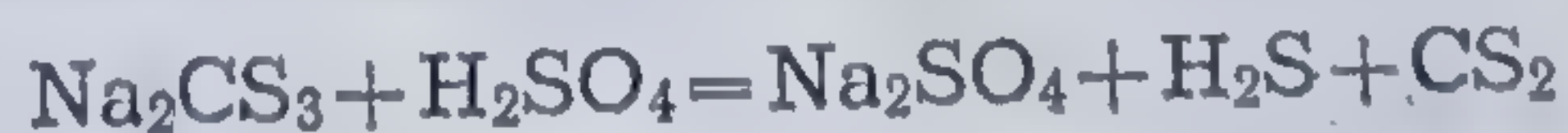
unde $\text{Cel} = \text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4$

Cu această ocazie se produc reacții secundare, care nu sînt lipsite de importanță pentru formarea firului și de asemenea pentru structura care ia naștere în filamentul de gel. Aceste reacții secundare decurg mai repede decît descompunerea xantogenatului.

În primul rînd acidul sulfuric, care difuzează în interiorul xantogenatului reacționează cu alcaliile din viscoză formînd sulfatul de sodiu. Aceasta, după cum a arătat Liepatoff [406] poate să inițieze deja coagularea la locul de formare a filamentului prin deshidratarea xantogenatului și să provoace chiar o anumită ordonare a particulelor.

Acidul acționează asupra produșilor secundari cu conținut de sulf, din viscoză, sau care au fost formați la descompunerea xantogenatului, cu care ocazie au loc un mare număr de reacții, care nu au fost încă lămurite, în totalitatea lor.

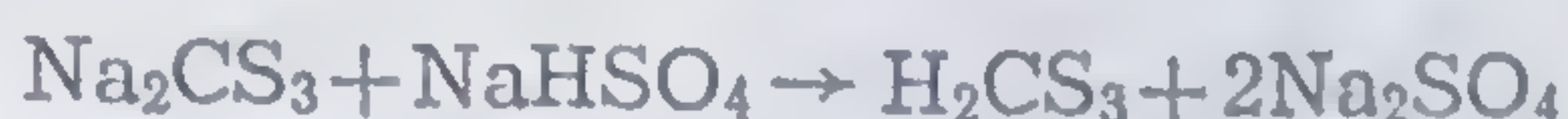
Cantitativ cea mai mare importanță are probabil reacția cu tritiocarbonatul de sodiu, care decurge potrivit următoarei ecuații :



În consecință, la sulfura de carbon, care provine de la descompunerea xantogenatului, se adaugă o nouă cantitate care se produce datorită acestei reacții secundare și care reacționează cu hidratul de sodiu în continuare formînd din nou tritiocarbonat de sodiu, pe lîngă aceasta se produc între altele sulfat de sodiu, carbonat de sodiu, sulfură de sodiu și apă,

polisulfuri precum și hidrosulfii și tiosulfati. În formă de urme apar probabil și mercaptane, care, după cum se presupune provoacă mirosul caracteristic remarcat la filat.

În zona de gel, în care s-a ajuns acum la formarea de bisulfat de sodiu poate de asemenea să se producă cu tritiocarbonatul de sodiu și următoarea reacție :



Datorită unor reacții, care nu pot fi definite, se produce în sfârșit hidrogen sulfurat, acid sulfuros și în final de asemenea sulf elementar. La o parte din aceste reacții probabil că ia parte și oxigenul atmosferic.

Experiența a arătat, că fibra regenerată obținută, are proprietăți cu atât mai favorabile, cu cât în baia de filat descompunerea xantogenatului este întârziată în favoarea coagulării. În ultimul timp, la fabricarea de fibre speciale de calitate superioară se execută coagularea și descompunerea succesiv în băi separate. În consecință trebuie să deosebim între metodele de filat, metode care lucrează cu o singură baie și cele care folosesc mai multe băi, în genere două băi.

XI.1.1. *Băile de filat pentru filarea într-o singură baie*

XI.1.1.1. Băi de filat fără zinc

Filarea într-o singură baie se datorește lui Müller și Koppe [407]. Baia de filat care a fost studiată de ei și care este cunoscută ca „baia Müller-I“ constă dintr-o soluție de sulfat de amoniu și/sau sulfat de sodiu și acid sulfuric, astfel încât întreaga sare se găsea ca sare acidă.

În baza faptului, că descompunerea trebuie întârziată pe cât mai mult, Hottenroth [408] a dezvoltat apoi așa-numita „baia Müller-II“. În această baie sarea se găsește în exces. Brevetul indică, ca exemplu 160 g acid sulfuric și 240—320 g sulfat de sodiu la litru. Efectul de întârziere a descompunerii acestei sări este un efect de tamponare; sarea împinge înapoi disocierea acidului.

Totuși adaosului nelimitat de sare îi sînt puse limite, care sînt condiționate de solubilitatea sării în baia de filat acidă. Deși o creștere a solubilității este posibilă prin majorarea temperaturii băii de filat, totuși în acest caz se produce cu ușurință o cristalizare pe organele de conducere a filamentului precum și la filamentul însuși, ceea ce poate să influențeze foarte favorabil calitatea fibrelor. Pentru a acționa împotriva cristalizării, în genere în filatură umiditatea aerului este menținută cât mai ridicată posibil și se acordă atenție, ca și temperatura interioară să nu scadă sub 22—24 °C.

În decursul a mulți ani s-a încercat să se împiedice cristalizarea, în baza unei observații a lui Bronnert [409], prin adăugarea de glucoză în baia de filat, însă actualmente nu mai sînt folosite băi cu glucoză.

polisulfuri precum și hidrosulfiți și tiosulfați. În formă de urme apar probabil și mercaptane, care, după cum se presupune provoacă mirosul caracteristic remarcant la filat.

În zona de gel, în care s-a ajuns acum la formarea de bisulfat de sodiu poate de asemenea să se producă cu tritiocarbonatul de sodiu și următoarea reacție :



Datorită unor reacții, care nu pot fi definite, se produce în sfârșit hidrogen sulfurat, acid sulfuros și în final de asemenea sulf elementar. La o parte din aceste reacții probabil că ia parte și oxigenul atmosferic.

Experiența a arătat, că fibra regenerată obținută, are proprietăți cu atât mai favorabile, cu cât în baia de filat descompunerea xantogenatului este întârziată în favoarea coagulării. În ultimul timp, la fabricarea de fibre speciale de calitate superioară se execută coagularea și descompunerea succesiv în băi separate. În consecință trebuie să deosebim între metodele de filat, metode care lucrează cu o singură baie și cele care folosesc mai multe băi, în genere două băi.

XI.1.1. Băile de filat pentru filarea într-o singură baie

XI.1.1.1. Băi de filat fără zinc

Filarea într-o singură baie se datorește lui Müller și Koppe [407]. Baia de filat care a fost studiată de ei și care este cunoscută ca „baia Müller-I” constă dintr-o soluție de sulfat de amoniu și/sau sulfat de sodiu și acid sulfuric, astfel încât întreaga sare se găsea ca sare acidă.

În baza faptului, că descompunerea trebuie întârziată pe cât mai mult, Hottenroth [408] a dezvoltat apoi așa-numita „baia Müller-II”. În această baie sarea se găsește în exces. Brevetul indică, ca exemplu 160 g acid sulfuric și 240—320 g sulfat de sodiu la litru. Efectul de întârziere a descompunerii acestei sări este un efect de tamponare; sarea împinge înapoi disocierea acidului.

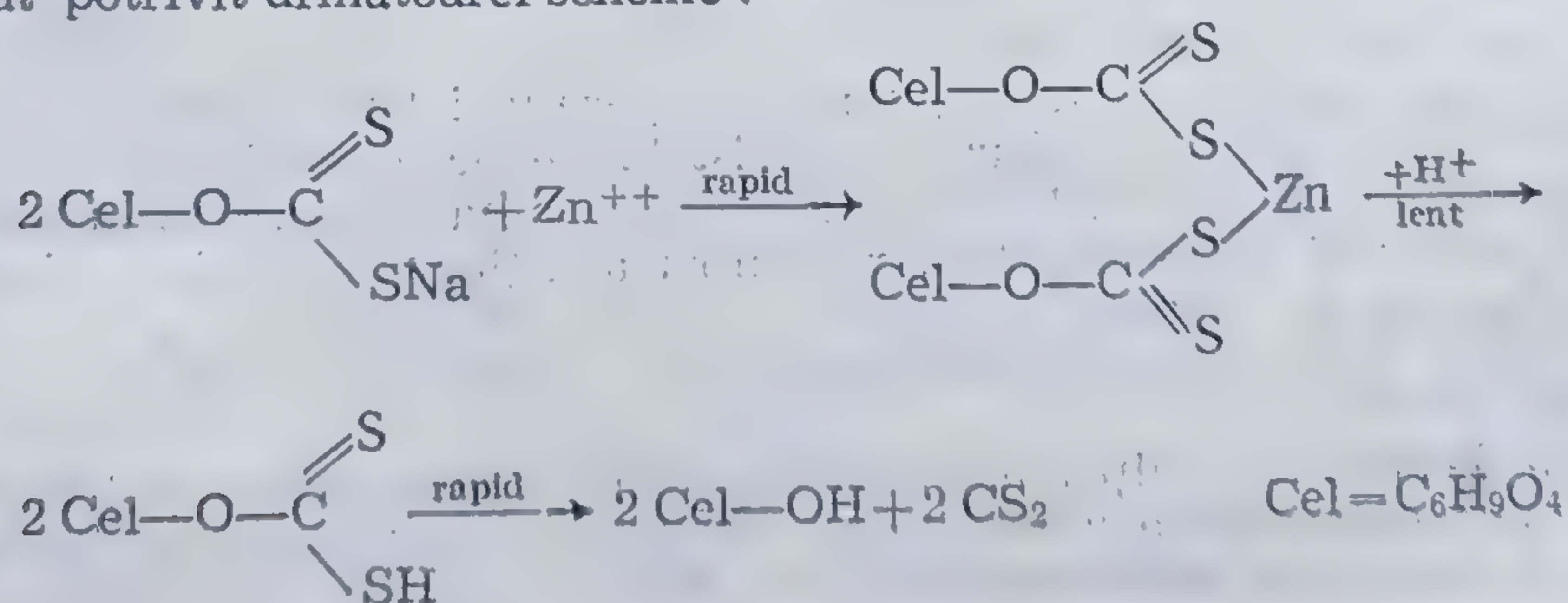
Totuși adaosului nelimitat de sare îi sînt puse limite, care sînt condiționate de solubilitatea sării în baia de filat acidă. Deși o creștere a solubilității este posibilă prin majorarea temperaturii băii de filat, totuși în acest caz se produce cu ușurință o cristalizare pe organele de conducere a filamentului precum și la filamentul însuși, ceea ce poate să influențeze foarte favorabil calitatea fibrelor. Pentru a acționa împotriva cristalizării, în genere în filatură umiditatea aerului este menținută cât mai ridicată posibil și se acordă atenție, ca și temperatura interioară să nu scadă sub 22—24 °C.

În decursul a mulți ani s-a încercat să se împiedice cristalizarea, în baza unei observații a lui Bronnert [409], prin adăugarea de glucoză în baia de filat, însă actualmente nu mai sînt folosite băi cu glucoză.

XI.1.1.2. Bai de filat cu conținut de zinc

Un progres remarcabil în ceea ce privește siguranța filării și calitatea fibrelor, s-a obținut în baza observației, că sulfatii metalelor polivalente au o acțiune de întârziere a descompunerii mai puternică decât sulfatii de amoniu sau de sodiu. De cea mai mare importanță sînt sulfatul de magneziu și în special sulfatul de zinc, care sînt utilizați și în amestec. Dreaper [410] indică, ca exemplu, pentru o baie care conține sulfat de zinc următoarea rețetă : 5—10% sulfat de zinc, 18—22% sulfat de magneziu, iar în rest pînă la 32% din conținutul total de săruri sulfat de sodiu și apoi 9—14% acid sulfuric. Actualmente, în genere, aproape că nu se mai utilizează sulfat de magneziu, cu excepția unor întreprinderi care lucrează după metoda filării pe bobine ; în schimb probabil, că toate băile de filat, pentru filarea într-o singură baie, conțin sulfat de zinc. Pentru mătasea artificială normală conținutul de sulfat de zinc al băii de filat este de circa 5—10 g la litru, pentru celofibra normală pînă la circa 5 g la litru. Fibrele speciale cu rezistență înaltă, ca de exemplu supercord sau celofibra foarte rezistentă necesită cantități mai mari pînă la 40—70 g la litru. Cantități și mai mari nu par să amelioreze mai mult proprietățile fibrelor.

Efectul de întârziere a descompunerii exercitat de sulfatul de zinc este atribuit de Moore [411] precum și de Poznanski [412] unei transformări a xantogenatului de celuloză și sodiu în sarea de zinc a xantogenatului de celuloză, care este mai rezistentă față de acid, decât xantogenatul sodic [413]. Aceasta înseamnă că, spre deosebire de sulfatul de sodiu, efectul sulfatului de zinc este cu atît mai puternic, cu cît gradul de xantogenare al viscozei este mai ridicat, adică cu cît pentru această transformare stau la dispoziție mai multe grupe capabile de reacție. Potrivit lui Danilow și Gintze [414] descompunerea sării de zinc a xantogenatului de celuloză prin acțiunea acidului, se produce de 4,5 ori mai încet decât a xantogenatului de celuloză sodic. În schimb se afirmă că formarea sării de zinc a xantogenatului de celuloză se produce foarte repede. Într-o formă simplificată, descompunerea xantogenatului în prezența zincului se produce în baia de filat potrivit următoarei scheme :



Prezența zincului în baia de filat influențează de asemenea modul cum decurg relațiile secundare, deoarece zincul poate să reacționeze cu o serie din produșii secundari cu conținut de sulf, care există în viscoză, sau care s-au format la descompunerea xantogenatului. Reacțiile care se produc cu această ocazie, nu au fost încă lămurite complet. Prezintă importanță formarea de tritiocarbonat de zinc ZnCS_3 și de sulfură de zinc.

Cercetările din ultimii ani, [415, 419], permit să se tragă concluzia că întârzierea, care se produce la descompunerea xantogenatului în prezența zincului în baia de filat, nu poate să fie explicată numai printr-o transformare intermediară a xantogenatului de celuloză sodic în sarea de zinc greu de descompus a xantogenatului de celuloză. Actualmente multe argumente sînt în favoarea faptului că o transformare în sarea de zinc a xantogenatului de celuloză nu poate să se producă decît într-o peliculă foarte subțire, care se formează în jurul filamentului de gel, care a fost numită de Cumberbirch „cuticulă” astfel încît, ionii de zinc nu mai au posibilitatea să pătrundă în interiorul filamentului în curs de a fi filat. În consecință, pentru întârzierea descompunerii, în mod obligatoriu nu mai rămîne decît explicația că această cuticulă datorită unei structuri speciale frînează atît de mult procesele de difuzie, încît pătrunderea prin difuzie a ionilor de hidrogen, necesari pentru descompunerea xantogenatului, nu se mai produce decît încet. Aceste corelații au o importanță deosebită pentru condițiile în care se produce firul de supercord și celofibră foarte rezistentă.

Compoziția băilor de filat trebuie să corespundă la o serie de factori, pentru a permite o filare ireproșabilă, pe lîngă structura viscozei (gradul de polimerizare, raportul și concentrația substanțelor alcaline, concentrația xantogenatului, maturație) trebuie luate în seamă mărimea titlului individual care trebuie filat, diametrul orificiului filierei, viteza de filat, temperatura băii de filat, precum și lungimea ei. Pentru acest motiv, în genere atunci cînd se modifică condițiile de filat, este necesar să se experimenteze mai mult sau mai puțin empiric întregul proces de filare, într-o instalație experimentală [420, 422], cu toate că au fost stabilite anumite legi. În genere, se poate afirma că în orice caz eficacitatea unei băi de filat trebuie reglată astfel, încît în jurul șuviței de viscoză imediat după ieșirea din canalul filierei, să se formeze o peliculă de gel, care să înconjoare solul de viscoză lichid și care să fie atît de rezistentă, încît viscoza să nu poată să curgă peste suprafața filierei și astfel să rupă fibra în curs de formare. În caz că fibra se rupe, la filieră se formează un coagulant diform. Considerînd că această peliculă de gel este formată din hidrat de celuloză, ar însemna că, pentru a împiedica acest fenomen în primul rînd este important raportul dintre acidul din bala de filat și conținutul de alcalii al viscozei, respectiv ar deveni importantă aciditatea băii de filat. Vroom [424] însă a constatat, că suprafața filamentului filat nu devine

acidă decât numai la o anumită distanță de la filiera de filat (punctul de strat, punctul *S*). În consecință, pelicula de gel care se produce imediat la ieșirea din filieră, trebuie să fie formată încă din xantogenat coagulat nedescompus. În orice caz, poziția punctului *S* depinde de aciditatea băii de filat, o aciditate mai înaltă deplasând punctul *S* spre filieră.

Datorită acestor corelații, atunci când raportul dintre substanțele alcaline din viscoză și acidul din baia de filat este același, o viscoză cu un grad de polimerizare mai înalt și o concentrație în xantogenat mai mare precum și o maturație mai înaintată necesită o baie de filat, care să conțină mai puține săruri decât o viscoză cu un grad de polimerizare mai redus, o concentrație de xantogenat mai mică și o maturație mai scurtă.

Titlurile individuale fine, necesită datorită sensibilității mai mari a filamentelor, în genere ceva mai mult acid în baia de filat, decât titlurile individuale mai groase. Deoarece odată cu vitezele de filat mai mari, durata trecerii filamentului filat prin baia de filat devine corespunzător mai scurtă, vitezele de filat mari necesită de asemenea băi cu acțiune ceva mai intensă; în consecință și în asemenea cazuri se filează cu ceva mai mult acid. În cazul băilor scurte sînt valabile aceleași considerații. În acest loc mai trebuie arătat că curgerea viscozei peste suprafața filierii (conturnarea orificiului filierii) este legată de asemenea și de fenomene provocate de încărcarea electrică, între cada băii, care constă de cele mai multe ori din plumb și filiere de filat se produce un flux de electroni, cu care ocazie filiera are rolul de catod. Tensiunea care se produce astfel, a fost măsurată într-o întreprindere de mătase artificială, fiind de 10 mV [425]. Această tensiune depinde în primul rînd de aliajul, din care este confecționată filiera. Datorită acestei tensiuni se poate întîmpla ca, din aceeași viscoză, cînd sînt utilizate filiere din diferite aliaje, să se fileze o dată în bune condiții și altădată în condiții rele; filierele din sticlă permit, în genere, să se fileze în bune condiții viscoze critice.

Dezlipirea viscozei de filieră poate fi ușurată foarte mult printr-un adaos de substanțe cationactive în baia de filat.

Durata de trecere a filamentului prin baia de filat, care nu reprezintă decât fracțiuni de secundă, la metodele de filat obișnuite nu se permite ca filamentul de gel să se descompună complet, în timp ce trece prin baia de filat. În genere, în cazul metodei de filat normale, filamentul părăsește baia de filat încă cu un indice γ de ~ 10 . Descompunerea completă nu se produce decât datorită băii de filat antrenată de filament, pe bobine, sau în cazul metodei de filat centrifugale în colaci. La metoda de filat continuu se obține descompunerea completă cu ajutorul unor băi acide suplimentare.

În tabelul XI.1 se indică compoziția unor băi de filat tipice și tipurile de fibre corespunzătoare.

TABELUL XI.1

Tipurile de băi de filat și de fibre la filare într-o singură baie

Tipul de fibre	Compoziția băii de filat, g/l		
	H_2SO_4	Na_2SO_4	$ZnSO_4$
Mătase artificială	100—125	230—250*	5—10
Cord normal	120—130	250	20—30
Celofibră	110—120	330—340	5—10
Celofibră cu rezistență medie	110—120	330—340	30—40
Mătase artificială Lilienfeld	550—680	—	—

* Dacă este cazul înlocuit parțial cu sulfat de magneziu

XI.1.2. Băile de filat pentru filarea în mai multe băi

Cînd se filează în mai multe băi, în principiu, trebuie deosebite două metode și anume una care, pentru a permite o etirare mai înaltă utilizează a doua baie numai ca baie de apă caldă, denumită și baie de plastifiere, în care are loc etirarea filamentului de gel, descompus în cea mai mare parte în prima baie (baia A) și alta, în care viscoza practic nu este decît coagulată în baia A și apoi este descompusă în hidrat de celuloză într-o a doua baie (baia B) și dacă este cazul chiar în a treia baie (baia C). În genere, baia de plastifiere nu este considerată ca o baie de filat separată, deoarece fibrele antrenează săruri și acizi în această baie.

Ca adevărate metode de filat în mai multe băi, nu vor fi considerate decît cele utilizate la fabricarea de supercord, de celofibră foarte rezistentă și de celofibra foarte ondulată, a tipurilor de celofibră pentru covoare, precum și a fibrelor cu modul umed înalt (de exemplu fibre polinozice) și în sfîrșit a tipurilor de celofibră a căror suprafață prezintă solzi sau granule.

În cazul supercordului, precum și la celofibra foarte rezistentă sînt folosite ca baia A, băi foarte diluate cu puțin acid și sulfat de sodiu, însă cu conținut foarte ridicat de sulfat de zinc, (pînă la 100 g la litru). Apoi urmează o baie B, care are o temperatură de peste 92 °C și conține circa 25 g acid sulfuric la litru.

De asemenea, și la tipurile de celofibră foarte ondulate baia A are o compoziție care în primul rînd exercită un efect coagulant, conține acid, mult sulfat de sodiu și relativ cantități mari de sulfat de zinc (pînă la circa 20 g la litru). Baia B este în primul rînd o baie acidă.

La tipurile de celofibră pentru covoare cu secțiune rotundă, baia A este numai de coagulare și conține atît acid, cît este necesar pentru neutralizarea substanțelor alcaline din viscoză. În consecință, aceste tipuri sînt denumite în industrie și ca fibre coagulate. Ca agent de coagulare

baia de filat conține un procent ridicat de săruri, care constă în genere din 2/3 sulfat de sodiu și 1/3 suflat de amoniu. În baia *B*, care este o baie acidă, are loc întregul proces de descompunere.

Tipurile speciale de celofibră cu suprafața cu solzi sau cu granule (Vistra XT, Floxalan) necesită de asemenea ca baia *A* să fie numai o baie de coagulare, care să conțină sulfat de amoniu și sulfat de sodiu și puțin acid sulfuric. Sînt folosite de asemenea băi, cu o acțiune asemănătoare, care conțin sulfură de amoniu și (sau) sulfit de sodiu și ca acid, bioxidul de sulf. Sînt utilizate de asemenea băi lipsite complet de acid, care conțin bisulfit de sodiu, sulfit de sodiu și sulfat de sodiu. Băile *B* utilizate la aceste metode constau în genere numai din acid sulfuric, totuși sînt utilizate și unele metode, la care baia *B* este o baie Müller lipsită de zinc, sau cu conținut de zinc. Au fost de asemenea descrise metode cu trei băi, în acest caz și baia *B* mai este încă o baie de coagulare, ea constă dintr-o soluție concentrată, caldă, de sulfat de sodiu. Apoi urmează descompunerea într-o baie *C* caldă, care conține acid sulfuric.

La unele fibre cu modul umed înalt, baia *A* constă din acid sulfuric foarte diluat sau (și) din alți acizi, dacă este cazul cu un adaos de puțin sulfat de sodiu, sau dintr-o soluție de fosfat de sodiu. De asemenea, și în aceste băi nu se produce decît o coagulare, pentru descompunere (baia *B*) se utilizează o baie caldă care conține acid sulfuric.

XI.2. Procese reologice în timpul filării

La filarea filamentelor de hidrat celuloza, viscoza este presată cu circa 2,5 at prin orificiile filierei în baia de filat, avînd loc o serie de procese reologice [426].

Trebuie să deosebite următoarele procese :

- curgerea viscozei prin filieră ;
- procesele ce au loc în orificiile filierei ;
- comportarea șuviței de viscoză după ieșirea din duză ;
- comportarea filamentului încă lichid, la etirare ;
- coagularea și descompunerea ;
- etirarea filamentului deja întărit (proces de deformare).

Pentru studiul proceselor de curgere, este important de reținut că în interiorul filierei și după ieșirea xantogenatului, condițiile hidrodinamice sînt diferite [427, 428], așa cum am relevat în ultimul timp [429] și reiese și din fig. XI.1 dată de Schurz.

În canalul filierei există un gradient de viteză radial $q = \frac{dv}{dr}$; avem de a face cu viscozitatea medie $\eta' = \frac{\tau}{q}$ în care caz τ reprezintă tensiunea de forfecare maximă și q un gradient de viteză „mediu”. Astfel, particulele suferă o rotație neuniformă, care provoacă o orientare dinamică

în direcția de curgere. Practic viscozitatea este redusă astfel de la valoarea repaos η_0 la η' ; în filiere, la viscozele obișnuite, viscozitatea η' este de numai câțiva Poise, sau mai puțin.

După ieșirea din filieră se produce o îngroșare a filamentului lichid, provocată probabil de orientarea dinamică din capilară, respectiv de energia elastică acumulată [430], printr-o forță de tragere puternică acest efect poate fi eliminat. El depinde de lungimea canalului filierei și de orientarea dinamică. Deoarece în acest loc se produce un fel de frinare, gradientului de viteză axial, G poate să devină chiar negativ, bineînțeles că q devine egal cu zero (în timp ce în filieră era $q > 0$ și $G = 0$). Acum forța de tragere începe să-și exercite efectul asupra filamentului lichid. Ca rezultat, se produce un gradient de viteză axial, G pozitiv, deoarece viteza filamentului crește odată cu îndepărtarea lui de filieră. În schimb nu se mai produce un gradient de viteză radial q , deoarece îngrădirea a fost eliminată și astfel straturile exterioare ale filamentului lichid au aceeași viteză ca cele interioare. Zialbicki [427] a apreciat că în condiții normale, la filat se produc pentru q valori de 10^2 — 10^5 s^{-1} , în schimb pentru G numai 10 — 15 s^{-1} .

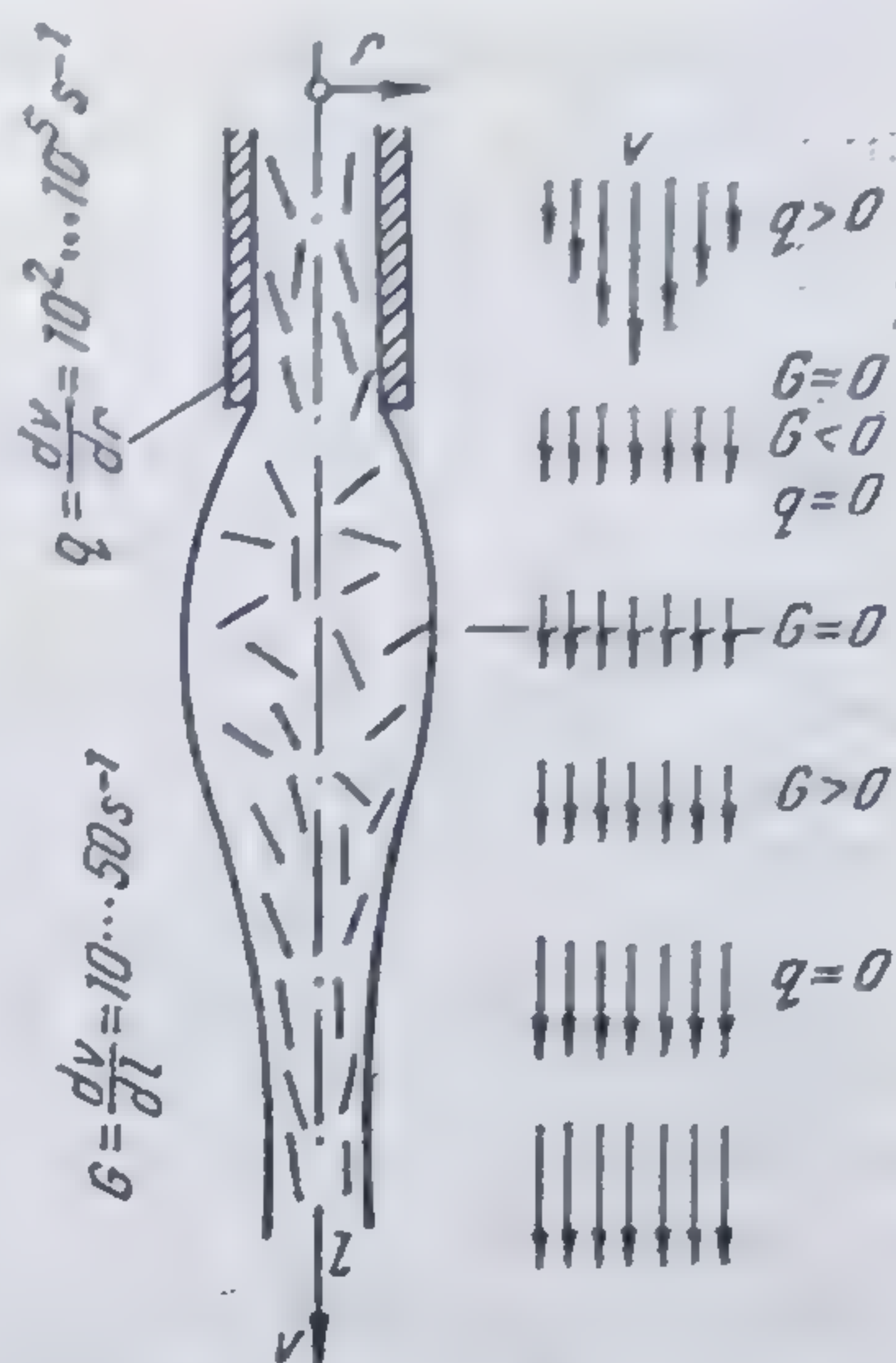


Fig. XI.1. Condițiile de curgere existente în duza de filare și în filamentul în curs de filare (după Schurz).

XI.3. Procese de difuzie la filat

Trecerea solului de viscoză sub formă de gel, are loc datorită difuziei ionilor băii de filat, în șuvița de viscoză. Coagularea are loc treptat de la margine spre centru [431].

În funcție de componenții băii de filat, gelul se poate forma într-o formă puternic dizolvată care frânează difuzia, datorită stratului de gel mai dens de la suprafața care constituie o membrană. Ca urmare, ionii care difuzează spre interior trebuie să-și găsească o cale prin labirintul sistemului de pori ai membranei. Dimensiunile porilor depind însă de gradul de degonflare existent în acel moment; mărimea porilor se reduce pe măsură ce degonflarea se mărește și difuzia poate să devină treptată, din ce în ce mai mult o dializă.

Trebuie însă reținut, că în cazul gelului produs din viscoză, avem de a face cu un gel al unui polielectrolit și deci, în cadrul proceselor de difuzie, joacă un rol și fenomenele legate de încărcarea electrică [432, 434].

Mai trebuie de asemenea luat în considerație, că după difuzia acidului, rezultă produși de descompunere gazoși care pot provoca anomalii de difuzie prin influențarea gelului în curs de formare și că, sulfatul de sodiu ce rezultă din reacția acidului sulfuric cu substanțele alcaline din viscoză, mărește conținutul în electrolit a acestuia din urmă care influențează de asemenea structura porilor [435, 406].

O serie de cercetători [436, 437] au urmărit pe diverse căi pătrunderea acizilor într-un sol de viscoză și au măsurat prin birefringență gelul format, constatînd că gelul este împărțit în trei zone, care se deosebesc între altele și prin indici diferiți de birefringență, zonele fiind despărțite de trei linii limită; a coagulării *K*, a neutralizării *N* și a acidului *S*.

Un interes deosebit trebuie acordat procesului de difuzie atunci cînd sînt utilizate băi de filat, care conțin sulfat de zinc. Vermaas [437] a studiat și acest caz constatînd că, atunci cînd conținutul de zinc al băii de filat este mic ($\sim 0,06$ mol/litru) aspectul liniilor limită este asemănător celui al coagulării în băi fără sulfat de zinc. Cînd conținutul de zinc este mai înalt, la o distanță de circa 5 cm de la filieră apare o nouă linie limită, a patra, care spre deosebire de *K*, *N* și *S*, rămîne staționară adică nu se deplasează spre interiorul gelului, în funcție de timp (ea este notată cu *Z* în fig. XI.2). Această linie limită dispăre tot mai mult, pe măsură ce crește durata de menținere în baia de filat, pentru ca după cîteva ore să dispară complet.

Potrivit concepției lui Vermaas, această linie limită *Z* se produce datorită faptului că, în domeniul pînă la această linie, xantogenatul de sodiu și celuloză s-a transformat în xantogenat de zinc și celuloză. Linia limită *Z* se situează, după cum reiese din fig. XI.2, imediat după apariția ei între linia limită a neutralizării *N* și aceea a acidului *S*, pentru ca la o anumită distanță de la filieră să fie depășită de linia limită a acidului *S*.

Cercetările în ceea ce privește procesele de difuzie la formarea firului au fost vaste [438—440] și au explicat o serie de fapte observate în lucrările precedente [437] de exemplu alături de linia limită a sării de zinc a xantogenatului de celuloză.

Structura de gel atît de caracteristică, formată datorită acțiunii concomitente a ionilor de zinc, frînează de asemenea viteza difuziei ionilor de hidrogen într-o mare măsură, ceea ce oferă o explicație obligatorie pentru întîrzierea descompunerii, observată totdeauna în prezența zincului.

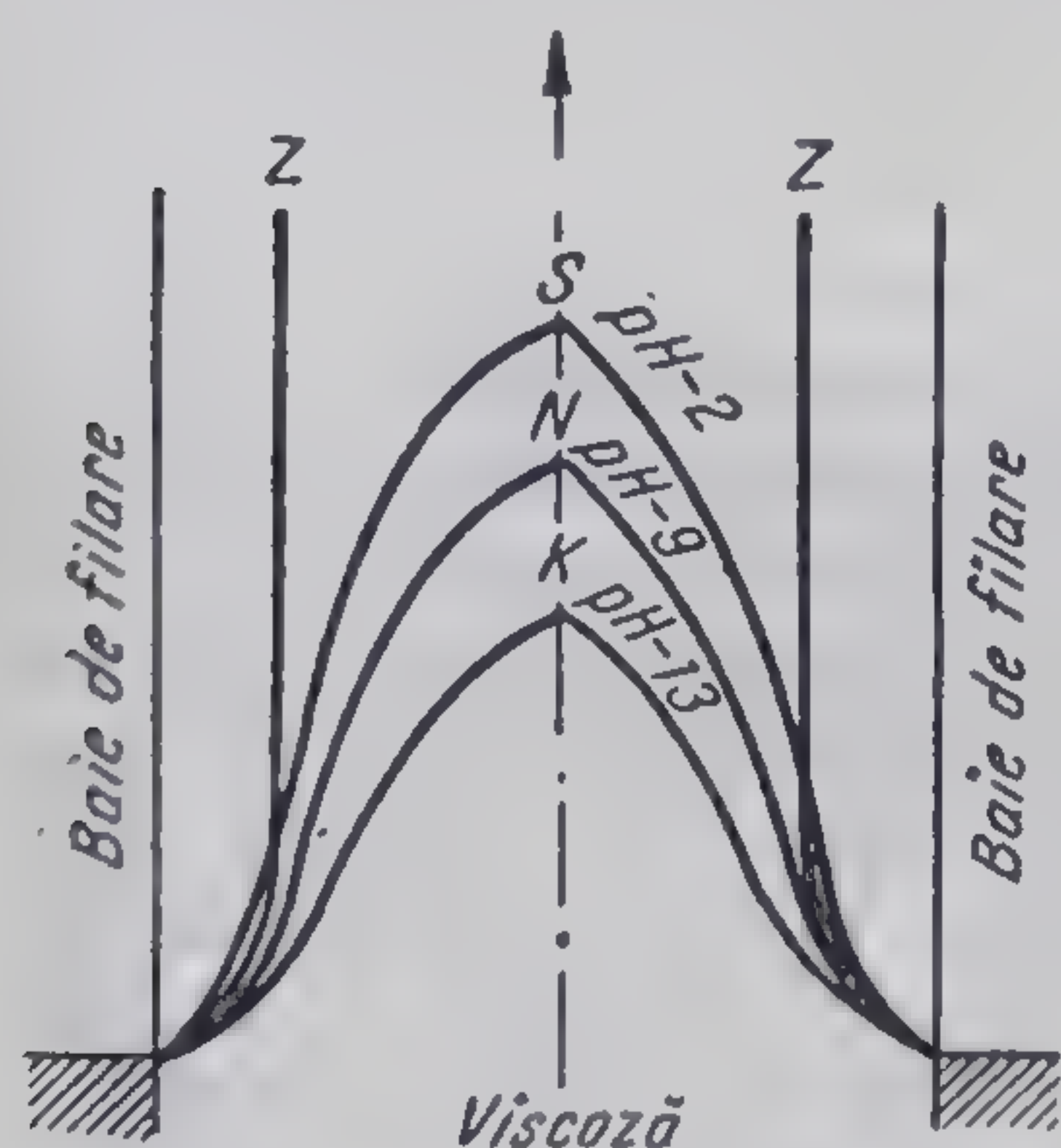


Fig. XI.2. Linile limită ale acidului (*S*), neutralizării (*N*) și coagulării (*K*) în filamentul complet coagulat. Pentru linia notată cu *Z* se dau explicații în text (după Vermaas).

XI.4. Efectul manta-miez

Cercetînd secțiunile de mătase artificială J. M. Preston [441] a constatat în 1931 pe baza încercărilor de colorare că fibrele nu sînt construite în mod unitar. Lucrări asemănătoare au efectuat și alți autori [442, 445], observînd acțiunea diferită a coloranților în exteriorul și interiorul secțiunii transversale a unui fir de mătase artificială tip viscoză.

În industrie sînt utilizate astăzi metode de colorat mult mai simple [446] folosind albastru Victoria, care colorează numai stratul exterior (mantaua). O contribuție de seamă la explicarea acestei diferențe de colorare a avut Magel [447] potrivit căruia diferența se explică prin mărimea diferită a porilor din fibră. După Magel porii trebuie să fie în primul rînd suficient de mari, pentru a putea prelua colorantul. La spălarea secțiunii vopsite cu amestecul dioxan-apă [445] se produce apoi o degonflare a secțiunii fibrei, ceea ce înseamnă că porii se îngustează și la spălat colorantul ne mai putînd ieși afară, această zonă a secțiunii rămîne colorată. În celălalt caz, colorantul este spălat și zona secțiunii apare necolorată. O zonă necolorată arată deci că acolo sau porii au fost atît de mici, încît coloratul nici nu a putut pătrunde pînă acolo, sau au fost atît de mari încît la tratarea cu amestecul de dioxan-apă nu s-au strîmtat atît de mult încît să mențină colorantul inclus. Colorarea indică deci că porii din fibre au o anumită mărime.

Zona din secțiune care rămîne colorată cu albastru Victoria este denumită manta (skin) și interiorul nevopsit ca sîmbure sau miez (core). Utilizînd coloranți cu molecule diferite Magel a încercat să determine mărimea porilor găsind că porii din mantaua fibrei au un diametru mult mai mic (4—8,7 Å) față de porii din sîmburele fibrei (16,8 Å).

Pe baza cercetărilor efectuate cunoaștem în prezent care fibre prezintă efectul manta/sîmbure și care prezintă o secțiune uniformă fie fibre total manta sau ca fibre total miez.

Fibrele care apar pe întreaga secțiune ca miez, sînt toate fibrele „coagulat” filate în băi ce conțin numai săruri, fibrele polinozice de tipul Meryl filate în băi acide foarte diluate, precum și fibrele filate după metoda de filare în pîlnie.

Uniforme sau aproape uniforme în secțiune apar fibrele care sînt filate în băi acide concentrate, de tipul Lilienfeld (Durafil, Sedura, Medifil) precum și tipurile supercord filate în băi acide diluate și celofibrele cu rezistență superioară filate asemănător. Ultimele sînt fibre total manta.

Fibrele polinozice filate fie în băi cu concentrație mare în acid cît și cele filate în băi de concentrație extrem de joase în acizi, în baza reacției de colorare nu pot fi considerate fără echivoc ca fibre de miez; pentru acest motiv este poate mai corect ca ele să fie considerate ca fibre cu structură specială. Fibrele ce prezintă diferențierea manta-sîmbure, sînt toate filate în băi acide care conțin săruri. Funcție de condițiile în care

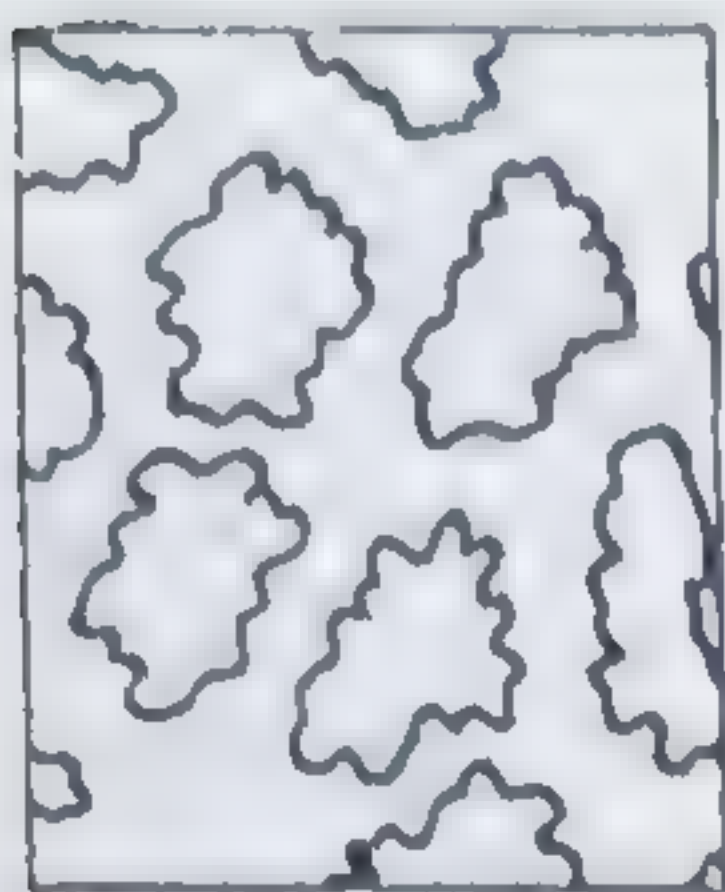


Fig. XI.3. Secțiune transversală printr-un filament în zona de manta subțire (Sisson).

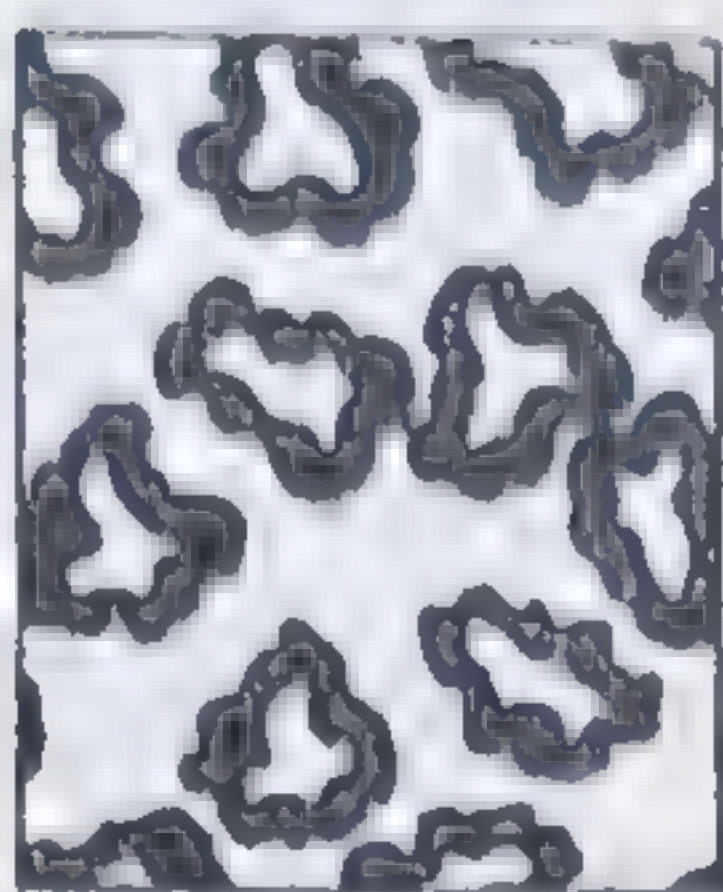


Fig. XI.4. Secțiune transversală printr-o fibră cu zona de manta groasă (Sisson).

s-a executat filarea, stratul de manta poate să fie extrem de diferit (fig. XI.3 și XI.4).

Astfel, la fibrele filate în băi fără zinc, grosimea mantalei este atât de mică, încât mai înainte acest efect nici n-a fost observat. Lucrându-se cu băi de filat cu conținut de zinc, s-a observat că grosimea mantalei crește pe măsură ce se majorează conținutul de sulfat de zinc al băii de filat. Când s-a observat că rezistența la rupere a fibrelor crește direct proporțional cu grosimea mantalei, acest subiect a început să preocupe în mod intens pe cercetători.

Pe baza cercetărilor lui Morehead și Sisson, se cunoaște că atunci când se utilizează băile Müller obișnuite, grosimea mantalei crește :

- pe măsură ce crește gradul de polimerizare al celulozei ;
- cu creșterea concentrației de celuloză a viscozei ;
- cu cât gradul de xantogenare este mai înalt ;
- cu cât conținutul în alcali liberi ai viscozei este mai mare ;
- pe măsură ce maturația viscozei scade ;
- pe măsură ce scade concentrația acidului în baia de filat ;
- pe măsură ce scade temperatura băii de filat și pe măsură ce crește conținutul în săruri — în special sulfat de zinc — în baia de filat.

În schimb, diametrul orificiului filierei, finețea filamentului, lungimea băii, viteza de filat, precum și gradul de etirare, practic nu influențează grosimea mantalei în curs de formare.

De asemenea, trebuie reținut, că formarea mantalei și sîmburelui are loc la distanță mică de la filieră, unde deja se definitivează structura fibrei. Operațiile de finisare și uscare a filamentelor nu mai provoacă modificări.

În ultimul timp s-a constatat că stratul de manta și stratul de miez se deosebesc și prin alte proprietăți decît comportarea lor la colorat. Astfel Morehead și Sisson au constatat că miezul fibrei are o capacitate de gonflare cu 40% mai mare decît mantaua. Alții au găsit orientări diferite în direcția axei fibrei la cristaliții din cele două zone. Formarea unei orientări diferite a cristaliților, care ulterior a fost confirmată și de Hermans [351] precum și de Morehead și colaboratori [445] este explicată de Schramek și colaboratori [442] prin condițiile diferite în care are loc curgerea viscozei la ieșirea din filieră (viteza de curgere mai mare în interiorul filamentului).

Mai evidentă apare explicația dată de Hermans care arată că periferia și interiorul filamentului nu coagulează în același timp. Dacă filamentul în curs de filare suferă o tragere, atunci particulele nu pot fi

ordonate în direcția axului fibrei, decât în zonele exterioare deja coagulate; în timp ce în interiorul încă lichid, nu se produce o ordonare, coagularea nu se produce acolo decât treptat, fără ca particulele dizolvate să poată căpăta datorită etirării o direcție perfectă.

Elöd și Frohlich [448] au constatat că diferența de densitate reprezintă o altă deosebire între cele două zone. Ei au acetat succesiv cele două straturi ale suprafeței fibrelor și au dezlipit acetatul format treptat (metoda descojirii). În acest mod au găsit pentru densitate valori care se reduc de la exterior spre interior. Nu același lucru a găsit P. H. Hermans [449], care acetilind și descojind succesiv fibra spre deosebire de cei de mai sus [448] găsește o creștere evidentă a densității de la exterior spre interior (tabelul XI.2). Valorile stabilite de el corespund însă probabil cu realitatea, deoarece în ultimul timp, Tyler și Wooding au stabilit pentru densitatea filamentelor supercord deci a unei fibre total manta, valori inferioare celor găsite pentru mătasea viscoză normală. Cele mai importante constatări în vederea lămuririi efectului manta-miez au fost făcute cu ajutorul cercetărilor cu raze X [445] precum și cu microscopul electronic [450] și cu contrast de fază. Trebuie remarcat că fibrele care prezintă un efect de manta-miez se deosebesc în mod evident de fibrele omogene prin forma secțiunii lor care este lobală sau crestată posedând caneluri longitudinale. Fibrele care nu prezintă acest efect au secțiunea rotundă sau aproape rotundă și marginile netede.

TABELUL XI.2

Densitatea fibrelor precum și a stratului de manta și stratului de simbure
(după Hermans)

Tipul fibrei	Densitatea			
	Fibre în totalitate	Stratul de manta	Stratul de simbure	Diferența în %
Mătase pentru scopuri textile I	1,521	1,517	1,527	0,65
Mătase pentru scopuri textile II	1,517	1,508	1,527	0,6
Mătase pentru scopuri textile III	1,524	1,517	1,535	1,2
Fire cord I	1,515	1,504	1,523	1,25
Fire cord II	1,517	1,514	1,523	0,6

Cea mai mare importanță din punct de vedere tehnologic o are observația deja amintită, că atunci când se filează cu o etirare normală, procentul de substanță manta influențează în mare măsură și direct proporțional rezistența la rupere. În concluzie o structură de manta ia naștere totdeauna acolo unde cu ocazia coagulării este împiedicată într-un fel oarecare formarea unor cristaliți mari și că formarea unei mantale se produce în zonele în care a avut loc intermediar o transformare a xantogenatului de sodiu și celuloză în sarea de zinc a xantogenatului de celuloză [437].

O altă explicație pentru rezistența mare a fibrelor cu manta groasă se bazează în mod evident pe faptul că atunci când există multe domenii

mici cu lungime mai mică de ordonare, gradul de cristalinitate fiind la fel de mare, există o probabilitate mult mai mare ca macromoleculele să străbată prin mai mulți cristaliți, decât în cazul cristaliților mai mari și lungi. Probabil că în structura mantalei există o reticulare mult mai intensă datorită macromoleculelor. Potrivit cu numărul mare de domenii mici ordonate, existente în acest caz, în stratul de manta există însă și un număr corespunzător de domenii mici, amorfe, ceea ce oferă o explicație pentru densitatea mai joasă și capacitatea de absorbție mai mare a acestei zone.

XII. Finisarea fibrelor tip viscoză

Firele rezultate de la mașina de filat conțin sub forme de impurități pe lângă baia de coagulare, care constă din acizi și săruri, toți produșii formați la filat ca de exemplu sulf coloidal, sulfură de sodiu, hidrogen sulfurat și sulfură de carbon. Aceste impurități trebuiesc îndepărtate prin tratamente speciale care sînt cuprinse sub denumirea de „finisare” și constau dintr-o serie de trepte de curățare și înnobilare.

XII.1. Apa pentru băile de spălare

Consumul de apă al unei fabrici de mătase sau celofibră viscoză reprezintă un factor economic important, fiind extrem de mare (500—700 l/kg mătase din care numai la tratamente de finisare 300—400 litri). La fabricația celofibrei consumul de apă este cu circa 20% mai mic. La uzinele la care condițiile de alimentare cu apă sînt deosebit de nefavorabile, printr-o mai bună utilizare a băilor de spălat potrivit spălării în contra-curent, prin trecerea în cazul mătăsii de la spălare prin stropire, la spălarea prin aspirare sau sub presiune, sau prin reducerea spălărilor multumită utilizării detergenților sau agenților tensio-activi în băile de finisare, se poate obține o reducere importantă a consumului de apă. În ceea ce privește calitatea apei utilizată condițiile ce se cer sînt destul de severe, fiind necesară o apă lipsită de duritate. În caz contrar, substanțele de natură organică și anorganică care provoacă tulburarea apei sînt absorbite de către fibre în operațiile de finisare producînd pete și nuanțe cenușii care provoacă greutăți la prelucrările ulterioare din industria textilă.

XII.2. Neutralizarea prin spălare

În prima treaptă a finisării are loc neutralizarea fibrelor proaspăt filate prin mai multe spălări cu apă. Dacă temperatura apei este de 75—85 °C atunci potrivit lui Finger și colaboratori [451] este posibil să

mici cu lungime mai mică de ordonare, gradul de cristalinitate fiind la fel de mare, există o probabilitate mult mai mare ca macromoleculele să străbată prin mai mulți cristalini, decât în cazul cristalinelor mai mari și lungi. Probabil că în structura mantalei există o reticulare mult mai intensă datorită macromoleculelor. Potrivit cu numărul mare de domenii mici ordonate, existente în acest caz, în stratul de manta există însă și un număr corespunzător de domenii mici, amorfe, ceea ce oferă o explicație pentru densitatea mai joasă și capacitatea de absorbție mai mare a acestei zone.

XII. Finisarea fibrelor tip viscoză

Firele rezultate de la mașina de filat conțin sub forme de impurități pe lângă baia de coagulare, care constă din acizi și săruri, toți produșii formați la filat ca de exemplu sulf coloidal, sulfură de sodiu, hidrogen sulfurat și sulfură de carbon. Aceste impurități trebuie îndepărtate prin tratamente speciale care sînt cuprinse sub denumirea de „finisare” și constau dintr-o serie de trepte de curățare și înnobilare.

XII.1. Apa pentru băile de spălare

Consumul de apă al unei fabrici de mătase sau celofibră viscoză reprezintă un factor economic important, fiind extrem de mare (500—700 l/kg mătase din care numai la tratamente de finisare 300—400 litri). La fabricația celofibrei consumul de apă este cu circa 20% mai mic. La uzinele la care condițiile de alimentare cu apă sînt deosebit de nefavorabile, printr-o mai bună utilizare a băilor de spălat potrivit spălării în contracurent, prin trecerea în cazul mătăsii de la spălare prin stropire, la spălarea prin aspirare sau sub presiune, sau prin reducerea spălărilor multumită utilizării detergenților sau agenților tensio-activi în băile de finisare, se poate obține o reducere importantă a consumului de apă. În ceea ce privește calitatea apei utilizată condițiile ce se cer sînt destul de severe, fiind necesară o apă lipsită de duritate. În caz contrar, substanțele de natură organică și anorganică care provoacă tulburarea apei sînt absorbite de către fibre în operațiile de finisare producînd pete și nuanțe cenușii care provoacă greutăți la prelucrările ulterioare din industria textilă.

XII.2. Neutralizarea prin spălare

În prima treaptă a finisării are loc neutralizarea fibrelor proaspăt filate prin mai multe spălări cu apă. Dacă temperatura apei este de 75—85 °C atunci potrivit lui Finger și colaboratori [451] este posibil să

se îndepărteze prin spălat și sulf coloidal, inclus în fibră, pînă la un rest de 0,07—0,09%.

La prima spălare se elimină de asemenea din fibre H_2S și CS_2 care se recuperează în instalații speciale.

Durata spălării poate să fie foarte diferită, funcție de metoda utilizată. La metodele continue ea poate fi de cîteva secunde, în timp ce la spălarea prin stropire poate ajunge 5 ore și mai mult. Pentru a accelera neutralizarea fibrelor la metodele de lucru continuu, în prima apă de spălat se adaugă de cele mai multe ori carbonat de sodiu sau bicarbonat. Tot pentru intensificarea spălării și îmbunătățirea nuanței culorii fibrelor brute se adaugă în băi detergenți (circa 2 g/l). Spălarea acidului s-a terminat atunci cînd fibrele prezintă un pH neutru. La spălarea fibrelor se utilizează căzi de spălare în care se pun multe bobine (fig. XII.1) iar spălarea se face sub vid sau sub presiune.

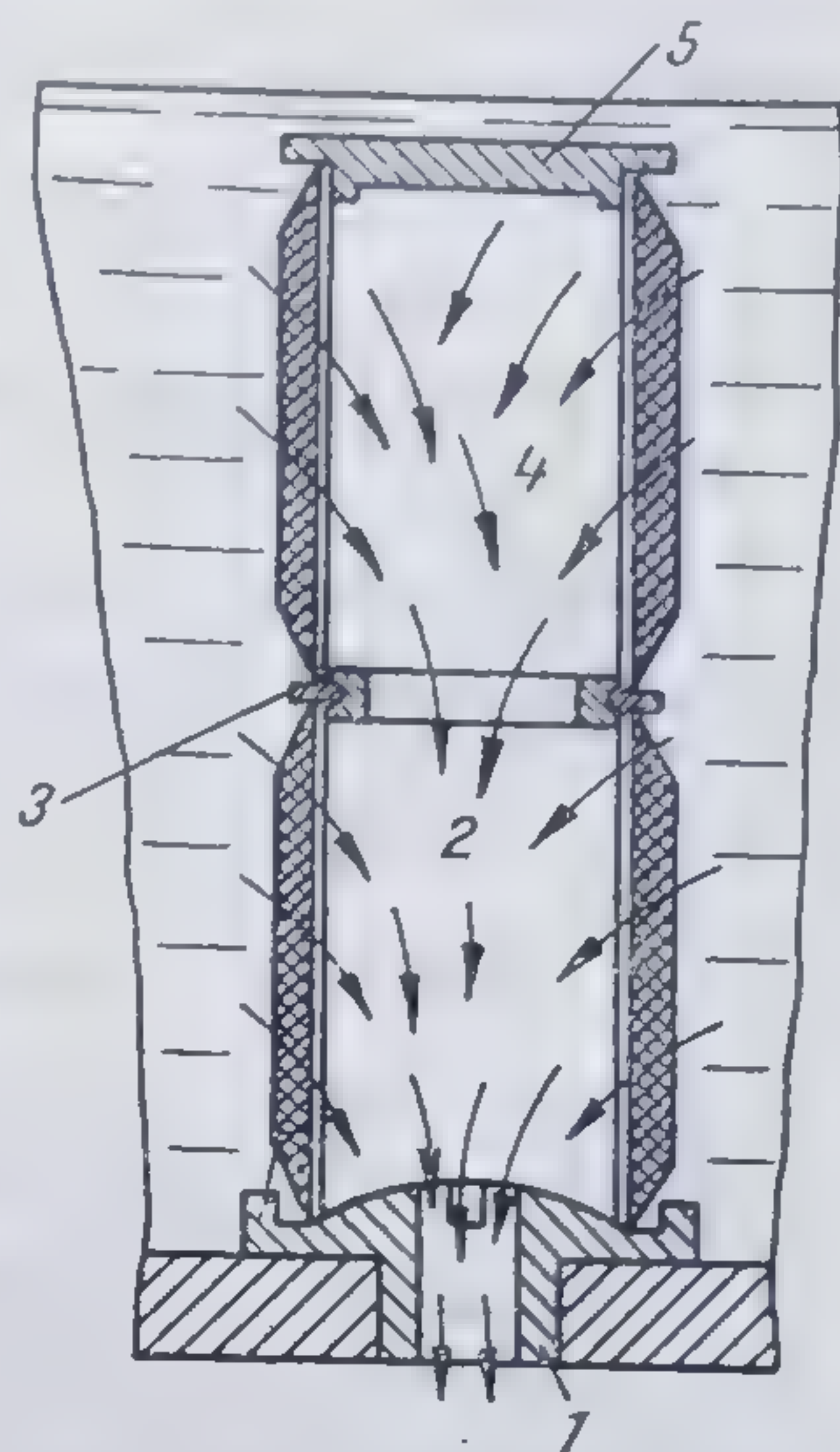


Fig. XII.1. Așezarea bobinelor în cuva de spălare sub vid :

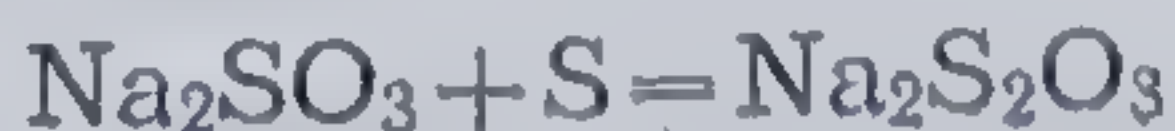
1 — garnitura inelară din cauciuc; 2, 4 — rînduri de bobine; 3 — garnitura de mijloc din cauciuc; 5 — capac din cauciuc.

XII.3. Desulfurarea

Cu ocazia neutralizării se îndepărtează parțial sulful care se găsește în, și pe fibre. Conținutul rezidual de sulf rămas după spălare este totuși prea ridicat, în special pentru fibrele ce vor fi prelucrate în sectorul textil, unde un conținut peste 0,05% sulf, face ca fibrele să capete un tușeu neelasic și aspru și un aspect mat, lăptos. Cel mai frecvent se folosește în practică desulfurarea cu sulfat de sodiu, hidroxid de sodiu sau sulfură de sodiu. Se mai pot utiliza la desulfurare și sulfura de amoniu sau unii agenți de oxidare de exemplu : hipocloritul de sodiu, perhidrolul sau acidul peracetic.

XII.3.1. Desulfurarea cu sulfat de sodiu

La desulfurarea mătăsii viscoză se utilizează frecvent soluții apoase de 1—2% Na_2SO_3 , la temperatura de 70—80 °C. Sulful reacționează cu sulfatul de sodiu formînd tiosulfat de sodiu conform ecuației :



Tiosulfatul de sodiu va fi spălat într-o operație de spălare ulterioară. Avantajul metodei constă în faptul că, spre deosebire de ceilalți agenți

se îndepărtează prin spălare și sulfii reziduali, inclus în fibră, prin înălbire de 10%—20%.

La prima spălare se eliberează de asemenea din fibre H_2S și CS_2 care se recuperează în instalații speciale.

Durata spălării poate să fie foarte diferită, funcție de metoda utilizată. La metodele continue ea poate fi de câteva secunde, în timp ce la spălarea prin scurgire poate ajunge 5 ore și mai mult. Pentru a accelera neutralizarea fibrelor la metodele de lucru continue, în prima apă de spălat se adaugă de cele mai multe ori carbonat de sodiu sau bicarbonat. Tot pentru intensificarea spălării și îmbunătățirea nuanței culorii fibrelor brute se adaugă în băi detergenți (circa 2 g/l). Spălarea acidului s-a terminat atunci când fibrele prezintă un pH neutru. La spălarea fibrelor se utilizează căzi de spălare în care se pun multe bobine (fig. XII.1) iar spălarea se face sub vid sau sub presiune.

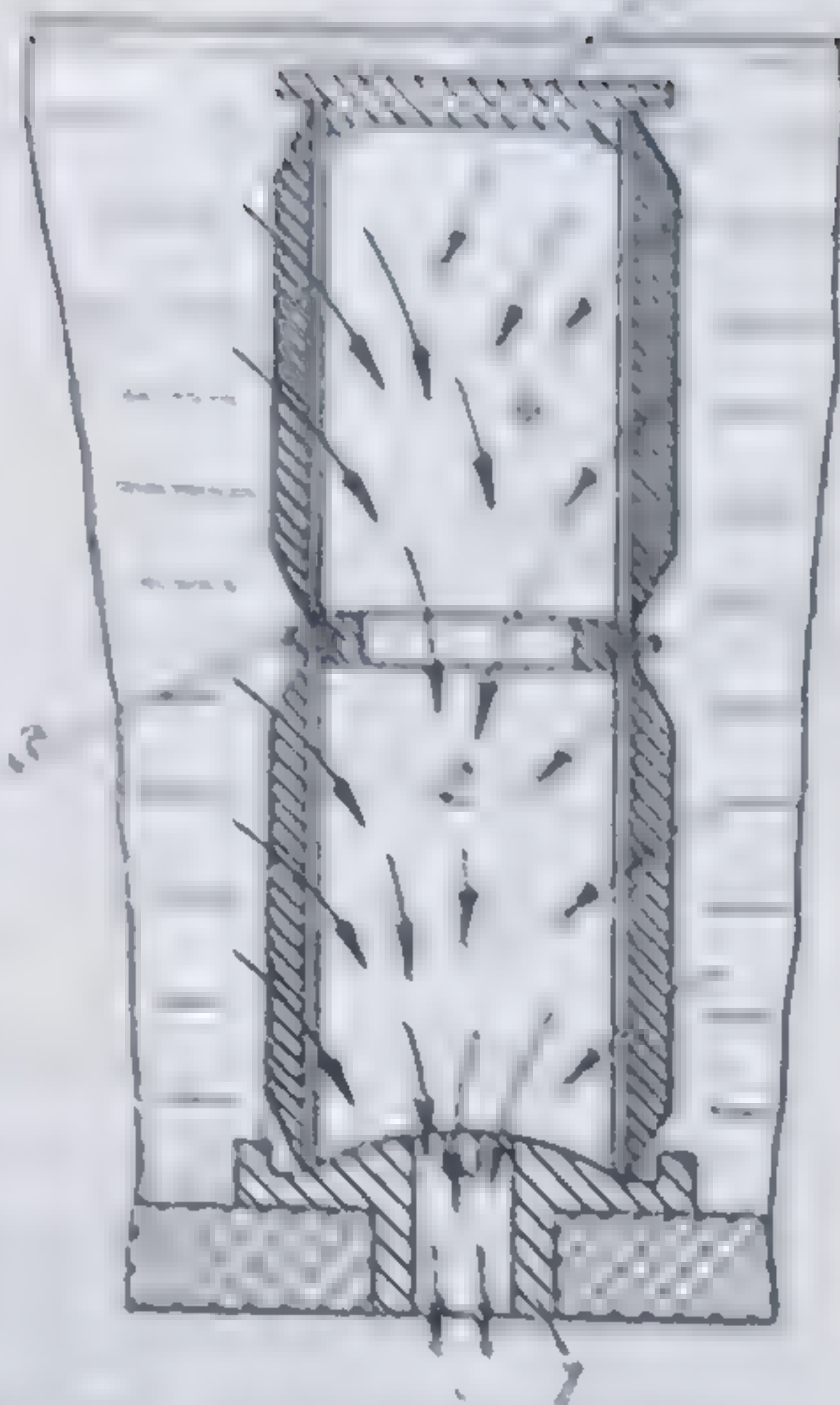


Fig. XII.1. Așezarea bobinelor în cuva de spălare sub vid :

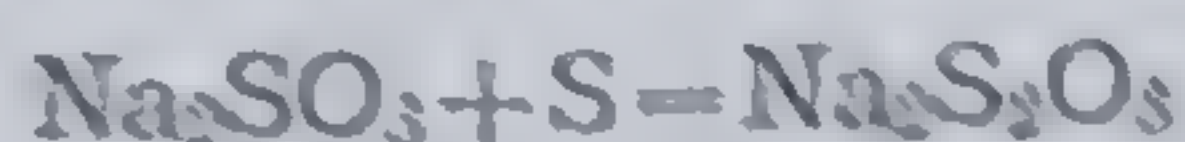
1 — garnitura înelară din cauciuc; 2, 4 — rînduri de bobine; 3 — garnitura de mijloc din cauciuc; 5 — capace din cauciuc.

XII.3. Desulfurarea

Cu ocazia neutralizării se îndepărtează parțial sulful care se găsește în, și pe fibre. Conținutul residual de sulf rămas după spălare este totuși prea ridicat, în special pentru fibrele ce vor fi prelucrate în sectorul textil, unde un conținut peste 0,05% sulf, face ca fibrele să capete un tușeu neelastic și aspru și un aspect mat, lăptos. Cel mai frecvent se folosește în practică desulfurarea cu sulfat de sodiu, hidroxid de sodiu sau sulfură de sodiu. Se mai pot utiliza la desulfurare și sulfura de amoniu sau unii agenți de oxidare de exemplu : hipocloritul de sodiu, perhidrolul sau acidul peracetic.

XII.3.1. Desulfurarea cu sulfat de sodiu

La desulfurarea mătăsii viscoasă se utilizează frecvent soluții apoase de 1—2% Na_2SO_3 , la temperatura de 70—80 °C. Sulfură reacționează cu sulfatul de sodiu formînd tiosulfat de sodiu conform ecuației :

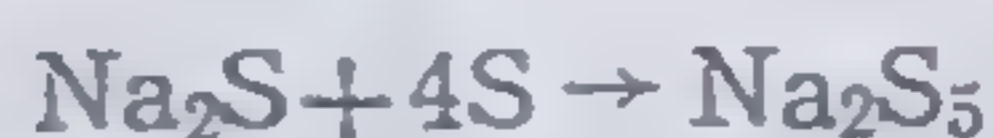


Tiosulfatul de sodiu va fi spălat într-o operație de spălare ulterioară. Avantajul metodei constă în faptul că, spre deosebire de ceilalți agenți

de sulfurare, sulfitul nu atacă materialul fibros și împiedică corodarea instalației. Concentrația mare și temperatura înaltă de lucru constituie un dezavantaj.

XII.3.2. Desulfurarea cu hidroxid de sodiu și sulfură de sodiu

Desulfurarea celofibrei se efectuează de cele mai multe ori cu hidroxid de sodiu respectiv sulfură de sodiu, conform reacțiilor :



cu această ocazie iau naștere polisulfuri solubile în apă, care trebuie îndepărtate prin spălare lucrînd cu atenție cu apă caldă. Se folosește 0,2—10 g NaOH, respectiv Na₂S la litru de apă, temperatura de desulfurare fiind de circa 55—65 °C. În mod asemănător, ca la neutralizare, prezența agenților tensioactivi și detergenților în băile de desulfurare are un efect favorabil.

XII.4. Albirea

XII.4.1. Albirea în baia de avivare

De cele mai multe ori se execută o albire în cadrul operației de avivare, astfel încît agentul de albire de exemplu perhidrolul sau cloritul de sodiu este depus pe fibră odată cu agentul de avivare. Cum la această metodă, efectul de albire apare numai la uscare și depinde de cantitatea de baie reținută de fibre, efectele de centrifugare sau stoarcere precum și concentrația băii trebuie să fie foarte uniforme pentru uniformitatea albirii și împiedicarea degradării fibrelor.

XII.4.2. Albirea în băi separate

În cazurile cînd nu se poate renunța la executarea unei albirii normale, se utilizează ca agent de albire apa oxigenată, hipoclorit de sodiu sau cloritul de sodiu. Pentru uniformitatea albirii este necesar ca băile de albit să fie supravegheate foarte atent în ce privește concentrația, pH-ul și temperatura.

XII.4.2.1. Albirea alcalină cu apă oxigenată

Albirea se efectuează la pH de 8,5—9,5, la o temperatură de 40—50 °C și o concentrație de 1,0—2,0 g la litru de flotă. Pentru a împiedica pierderi prea mari datorită unei descompuneri prea rapide, se adaugă stabilizatori în baie, care provoacă o uniformizare a scindării oxigenului și deci uniformizarea albirii. În industria fibrelor artificiale sînt preferați agenți stabilizatori organici, deoarece au proprietăți suplimentare tensioactive și pot fi spălați cu ușurință. După terminarea albirii alcaline, materialul fibros este spălat la cald și la rece și eventual acidulat cu acid acetic.

XII.4.2.2. Albirea acidă cu apă oxigenată

Principiul acestei metode [452] constă în reacția apei oxigenate, cu anhidridă acetică care conduce la acid peracetic considerat ca un agent de albire extrem de activ. Se lucrează la 50—60 °C și 0,5—1,5 g apă oxigenată legată ca acid peracetic, la litrul de flotă. Albirea acidă cu H₂O₂ are avantajul față de cea alcalină, că nu conduce la o gonflare a fibrelor care să îngreuneze spălarea filamentelor; durata albirii este mai scurtă, materialul fibros este menajat și nu sînt necesari stabilizatori, care pot influența nefavorabil tușeul.

XII.4.2.3. Albirea cu hipoclorit de sodiu

Aceasta este o metodă foarte economică, deoarece agentul de albire se prepară ușor prin introducerea de clor gazos în hidrat de sodiu diluat :



Baia conține 0,5—1,0 g clor activ la litru, la un pH de 9—10 și temperatura de 20—25 °C. Viteza de albire poate fi accelerată prin reducerea pH-ului și creșterea temperaturii băii.

XII.4.2.4. Albirea cu clorit de sodiu

Se utilizează acolo unde se acordă o mare importanță menajării fibrelor și unei durate scurte de albire. Baia conține 0,5—1,0 g/l clorit de sodiu, are un pH de 3,5 și temperatura de 60—80 °C. După albire, materialul fibros trebuie să fie bine spălat pentru ca în băile următoare să nu ajungă acid, sau reziduuri de agenți de albire.

XII.4.2.5. Agenți pentru albirea optică

Agenții pentru albirea optică sînt compuși organici asemănători coloranților care sînt absorbiți direct pe fibre și sînt capabili ca prin transformarea razelor ultraviolete în raze vizuale cu lungime de undă mare, să imprime materialului fibros o nuanță de alb mai puternică. Dintre agenții cunoscuți în industrie se cunosc Blancofor, Ultrafor, Leucofor și alții care sînt depuși pe fibre de cele mai multe ori împreună cu agenții de avivare.

XII.5. Avivarea

Prin avivare se înțelege tratarea firelor cu soluții apoase sau emulsii a unor substanțe chimice de tipul grăsimilor. Prin aplicarea agentului de avivare, materialul fibros casant și aspru trebuie să devină nu numai flexibil și moale dar să capete proprietăți speciale pentru a putea fi prelucrat ulterior. În acest scop este extrem de important ca să se determine pentru fiecare tip de fibră agentul optim de avivare [453].

XII.5.1. *Avivarea mătăsii artificiale tip viscoză*

Se face cu produse pe bază de uleiuri minerale care reduc frecarea fibrelor de conducători de fir din metal, material ceramic etc. și asigură o aderență a fibrelor între ele, respectiv o construcție bună a bobinelor. Pe lângă uleiuri minerale, agentul de avivare pentru mătase trebuie să mai conțină încă circa 20—40% emulgator, substanțe care activează dizolvarea, emolienți și eventual alte adausuri necesare pentru obținerea unor efecte anumite. Ca emulgatori, se utilizează substanțe neionogene de tipul poliglicolesterilor acizilor grași și compuși anionactivi de tipul uleiului de ricin sulfonat, iar ca emolienți sulfați de ulei de măsline, alcooli grași etc. Producții de avivare trebuie să formeze emulsii stabile, care nu spumează și nu separă grăsimi cum este Avirolul. La uscarea firelor, agentul de avivare trebuie să nu migreze și să se usuce pe fibre în locul unde a fost depus în timpul operației de avivare.

XII.5.2. *Avivarea firului cord*

Rolul avivării la firul cord este multiplu. Pe lângă faptul că prin avivare se pregătesc firele pentru solicitarea produsă în prelucrările mecanice ce urmează ca la mătase, aici mai trebuiesc influențate anumite proprietăți fizice ale firelor. În primul rînd, trebuie influențate comportarea supercordului în timpul operației de răsucire, comportarea față de

latex și apoi comportarea firelor răsucite cord, la oboseală, în condițiile existente la cauciucuri în timpul utilizării.

În ceea ce privește comportarea firelor răsucite cord, față de soluțiile sau emulsiile de latex în timpul așa-numitului proces Dipping, avivarea trebuie să asigure înmuierea cordului și capacitatea lui de a prelua baia Dipping precum și aderența latexului pe fire. După cum a constatat T. W. Ionowa și colaboratori [454] în anvelopele finisate agentul de avivare al firelor cord difuzează prin stratul de latex și astfel poate să influențeze rezistența aderenței dintre cauciuc și cordul impregnat cu latex.

În practică s-au afirmat trei tipuri de agenți de avivare pentru cord, care se deosebesc în ceea ce privește structura lor chimică și proprietățile și anume, agenți de avivare pe bază de ulei mineral; agenți pe bază de trigliceride de acizi grași și amestecuri ale acestor tipuri de uleiuri. Felul cum produșii pe bază de amestecuri de uleiuri minerale și trigliceride se comportă în ceea ce privește rezistența la oboseală a firelor răsucite se poate urmări în fig. XII.2.

Proprietățile multiple necesare pentru obținerea unei comportări optime la filat pentru diferitele tipuri de fibre arată atenția cu care trebuie ales agentul de avivare corespunzător. De obicei se folosesc combinații de diferiți agenți dintre care unii trebuie să asigure aderența și ceilalți alunecarea fibrelor.

Agenții de avivare sînt în parte substanțe neionogene și în parte substanțe anionactive.

XII.6. Deshidratarea și uscarea fibrelor

XII.6.1. Eliminarea apei prin deshidratare

Pentru ca la uscare să nu fie necesară evaporarea unei cantități prea mari de apă, fibrele filate, înainte de uscare, sînt elibarte de soluția de avivare prin metode diferite, funcție de tipul fibrelor. Prin centrifugare se deshidratează parțial mătasea în colaci și cea sub formă de sculuri. La bobine lipsește eliminarea apei înainte de uscat. În general celofibra este eliberată de soluția în exces prin stoarcerea fibrelor tăiate în formă de pătură sau se usucă cablul de fibre netăiat care este strîns înainte de uscare.

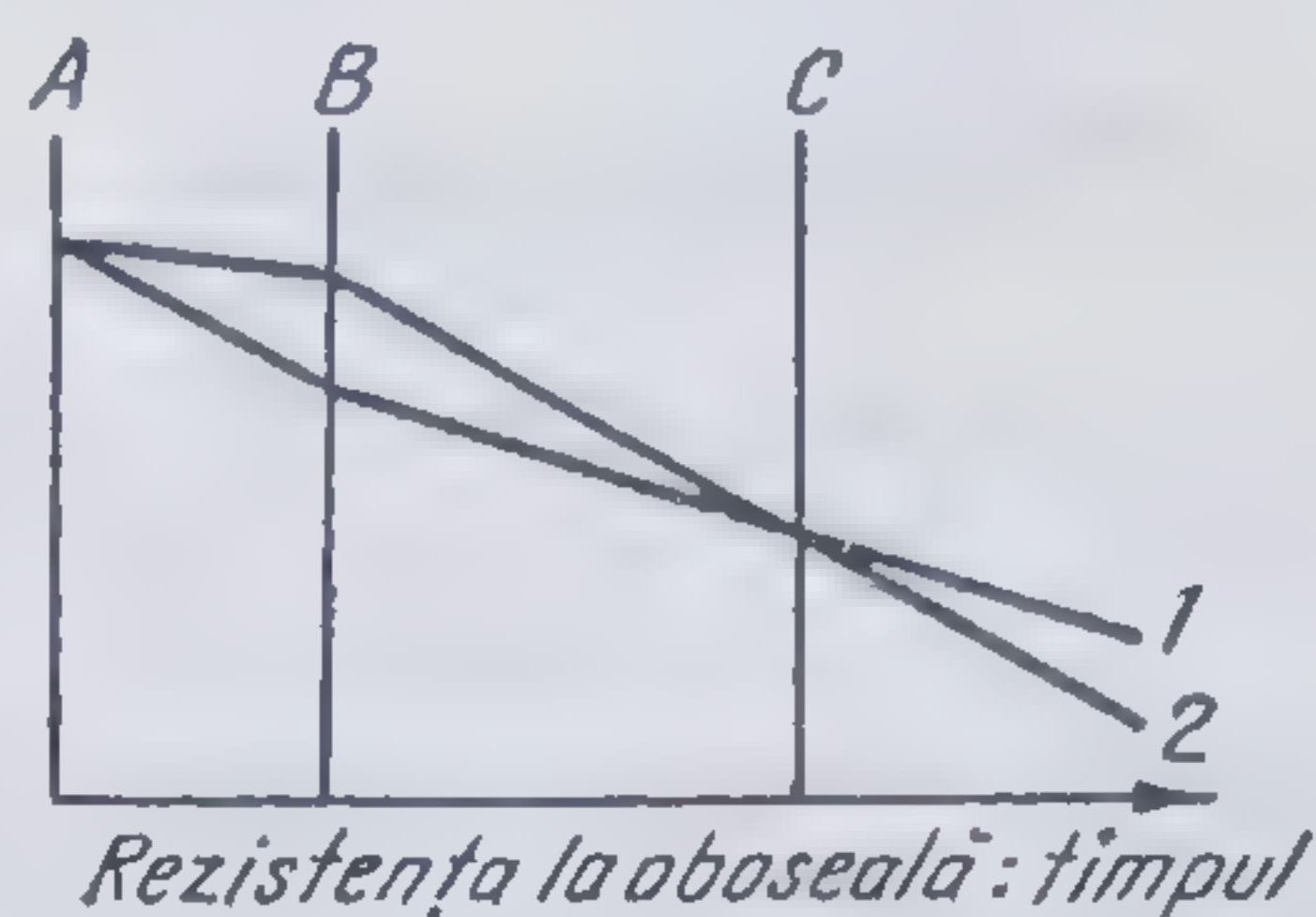


Fig. XII.2. Modul în care agenții de avivare influențează rezistența la oboseală a cordului :

A — rezistența inițială; B — rezistența după răsucire; C — comportarea rezistenței la oboseală în funcție de timp (după Hilgers); 1 — agenți pe bază de ulei mineral; 2 — agenți pe bază de trigliceride.

XII.6.2. Uscarea

Conținutul de apă depinde pe de o parte de mărimea gonflării primare a gelului care la rândul ei este pendinte de condițiile în care are loc filarea și coagularea și pe de altă parte de eficacitatea dispozitivelor de eliminare a apei (centrifuge sau mecanisme de stors). La firele pe bobine, care nu sînt centrifugate, precum și la păturile de celofibră, conținutul de apă poate să fie de 250% și mai mult; colacii sau sculurile de fire răsucite conțin după centrifugare circa 160—180% apă.

În măsura în care nu sînt utilizate metode speciale de uscare (uscarea în vid, uscarea cu curenți de înaltă frecvență) la uscare, bineînțeles, că straturile exterioare de fire pierd în primul rînd apa (relativ repede). Apa din straturile de fire interioare trebuie să difuzeze, în cursul uscării, în primul rînd prin straturile exterioare deja uscate. Viteza cu care aceasta se poate efectua depinde deci de grosimea fibrelor împachetate împreună precum și de densitatea împachetării. Cercetările efectuate asupra uscării diferitelor formate și tipuri de fibră au arătat că ea influențează în anumită măsură asupra :

- structurii fibrelor [455—459];
- capacității de vopsire [460—461];
- contracției și
- gradului de polimerizare și rezistenței la rupere [462; 463].

Necesitatea de a prelucra cantități mari de mătase și celofibră impun utilizarea uscătoarelor tunel (fig XII.3), sau alte dispozitive prin care materialul care trebuie uscat, este condus în flux continuu. La metodele de uscat normale se reglează temperatura în prima zonă a uscătorului la 70—75 °C, iar în ultima 45 °C; durata uscării variază între 65—80 ore ajungîndu-se la circa 3—4% apă în fibre. În uscătoarele tunel există 2 domenii, primul „domeniul umed” și al doilea „domeniul higroscopic” [464]. După uscare fibrele se condiționează.

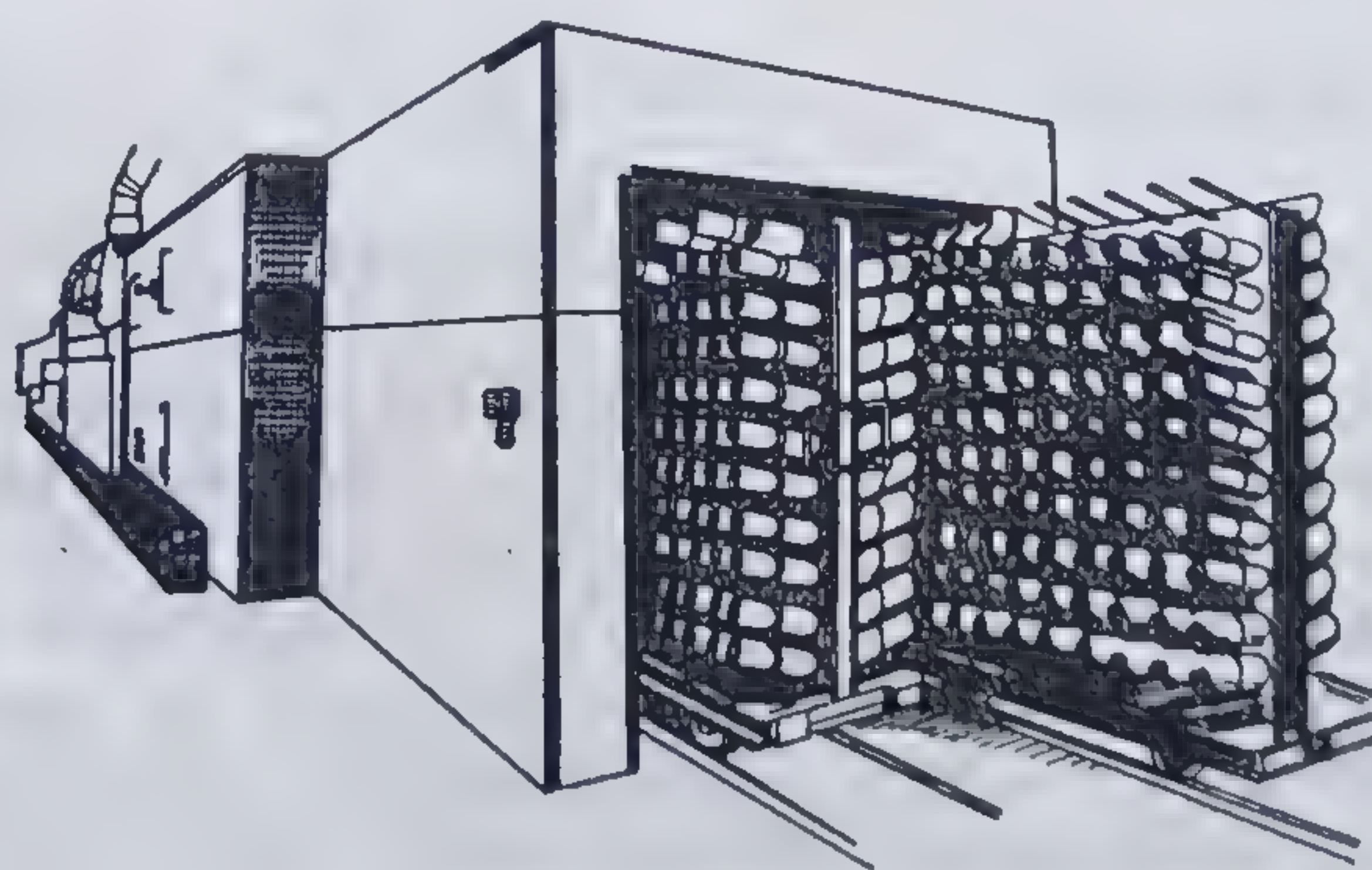


Fig. XII.3. Uscător tunel.

XIII. Particularități în filarea și finisarea celofibrelor

XIII.1. Parametrii viscozei și ai băii de filare

Caracteristic pentru fabricarea celofibrelor normale este utilizarea unei viscoze cu un raport mic între conținutul de NaOH și celuloză obținută cu o cantitate mai redusă de sulfură de carbon (34—35%) față de supercord și celofibre speciale.

Se fabrică celofibre asemănătoare cu lina (tip L) sau cu bumbacul (tip B), modificându-se corespunzător lungimea fibrei, finețea și luciul ei.

Băile de filare utilizate la filarea celofibrelor tip bumbac sau lina normale nu diferă prea mult; asigurarea unor parametri de lucru constanți influențează pozitiv calitatea produselor finite fabricate.

XIII.2. Modul de tratare

Celofibrele tip lina sau bumbac se obțin prin tăierea mănunchiului de filamente provenit de la un număr oarecare de filiere, la lungimi asemănătoare bumbacului sau linei. Atunci când cablul era supus întâi operațiilor de tratare (desulfurare, albire și avivare) și apoi scurtare aveam așa-numita „tratare în cablu” și „tăiere neutră” înaintea uscării.

Procedeul de „tăiere acidă” sau cu „tratare în puf” sub formă de pătură se deosebește în primul rând prin aceea că tăierea cablului de fibre se efectuează înaintea operațiilor de tratare, deci în stare încă acidă.

XIII.2.1. Tăierea acidă

Tratarea fibrelor scurte în acest caz se realizează prin dispunerea lor în „pătură”, care este succesiv stropită cu lichidele de tratare respective (tabelul XIII.1).

La mașina de tăiere (fig. XIII.1), cablul este condus în mașină cu ajutorul unui jet de apă. Imediat după tăiere, jetul de apă destramă mănunchiurile de fibre, ușurându-se astfel formarea păturii la tratare care trece pe mașina cu lonjeroane [220].

Uscarea se face în bune condiții pe tamburele cu sită, la care pătura de fibre este suptă pe tambure și uscată cu ajutorul unui curent de aer cald, care străbate pătura din afară spre interior. Parametrii de lucru la uscarea celofibrelor după acest sistem sînt redați în tabelul XIII.2.

TABELUL XIII.1

Parametrii de lucru la mașina de tratare cu lonjeroane

Zona	Operația de tratare	Parametrii	Valoarea parametrilor		Observații
			Celofibră tip B	Celofibră tip L	
I	Dezacidulare	Temperatura, °C	80—90	80—90	Apă recirculată de la zona a II-a
		Debit, m ³ /h	9—10	9—10	
II	Dezacidulare	Temperatura, °C	80—90	80—90	Apă alcalină recirculată de la zona V
		Debit m ³ /h	18—20	18—20	
III	Desulfurare	Temperatura, °C	80—90	80—90	Se adaugă pentru menținerea alcalinității soluție de Hidroxid de sodiu de 45%
		Alcalinitate, g/l (NaOH)	2—3	2—3	
		Na ₂ S, g/l	max. 2,5	max. 2,5	
IV	Desulfurare	Temperatura, °C	80—90	80—90	Se recirculă cumulat la ambele zone
		Alcalinitate, g/l (NaOH) Na ₂ S, g/l	2—3 max. 2,5	2—3 max. 2,5	
V	Spălare	Temperatura, °C	35—40	35—40	Apă slab acidă recirculată de la zona a IX-a.
		Debit, m ³ /h	18—20	18—20	
VI	Albire	Temperatura, °C	max. 30	max. 30	Se folosește ca adaos soluție de hipoclorit de sodiu (NaOCl) de 70—120 g/l clor activ
		Clor activ, g/l	1—2,5	1—2,5	
		Alcalinitate, g/l	lipsă	lipsă	
		pH	8—9	8—9	
VII	Spălare	Debit, m ³ /h	18—20	18—20	Se adăugă continuu apă proaspătă în debit de 1—2 m ³ /h
		Temperatura, °C	normală	normală	
VIII	Anticlor	Debit, m ³ /h	9—10	9—10	Se folosește ca adaos H ₂ SO ₄ conc. (98 %)
		H ₂ SO ₄ , g/l	1—3	1—3	
IX	Spălare	Temperatura, °C	80—90	80—90	Apă recirculată de la zona a X-a
		Debit, m ³ /h	18—20	18—20	
X	Spălare	Temperatura, °C	80—90	80—90	Apă proaspătă preîncălzită
		Debit, m ³ /h	18—20	18—20	
XI	Avivare	Acizi grași, g/l	2—3	1,5—2	Recirculare în circuit închis
		pH	7	7	
		Temperatura, °C	40—50	40—50	
		Debit, m ³ /h	30—35	30—35	
		Umiditate, %	max. 160	max. 160	

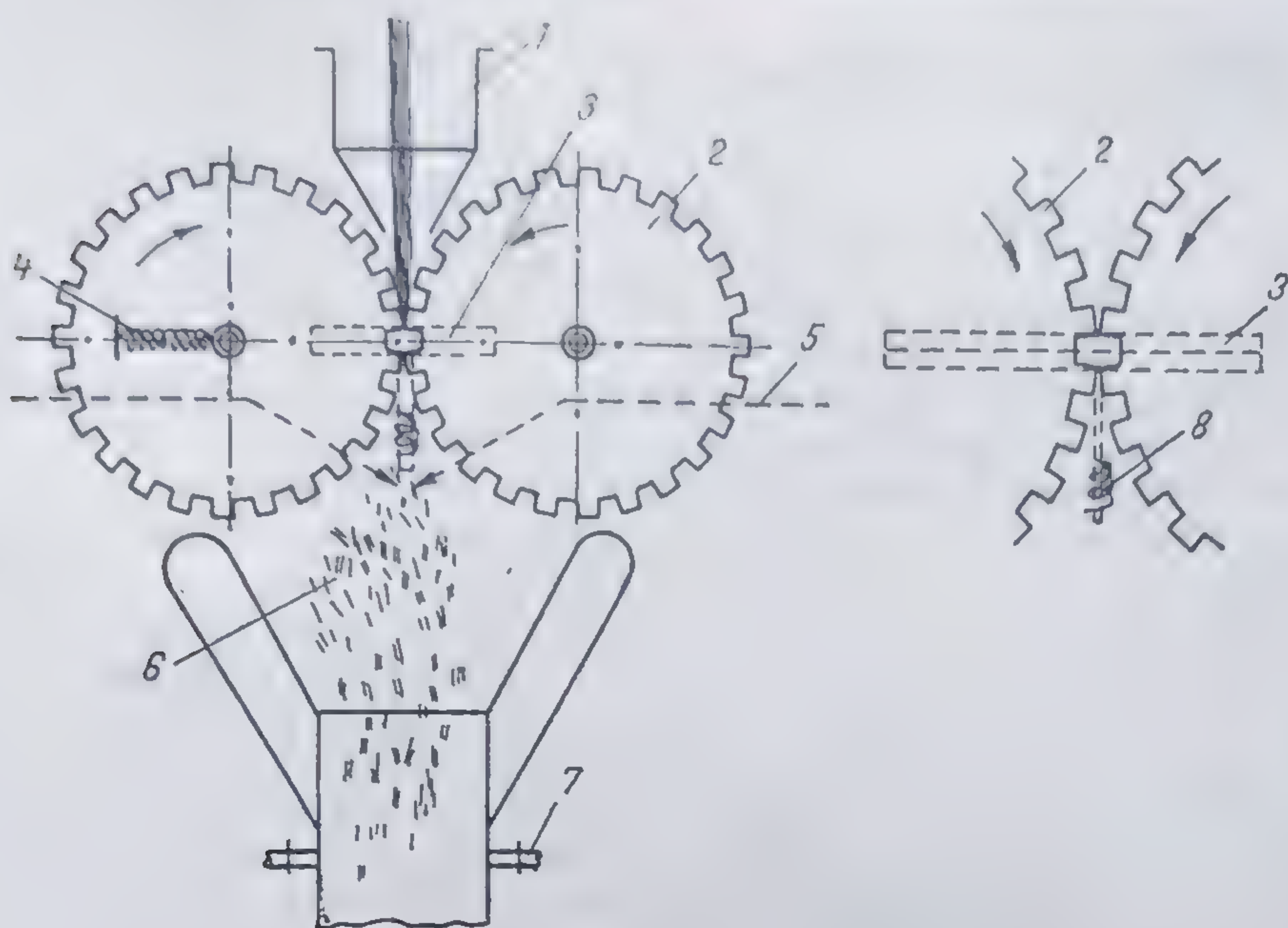


Fig. XIII.1. Mașina pentru tăiere acidă :

- 1 — pilnie pentru cablu; 2 — roți divizoare; 3 — cuțit; 4 — resort; 5 — intrare aer comprimat;
6 — pilnie receptoare a celofibreii tăiate; 7 — lichid de spălare; 8 — sistemul de antrenare a cuțitului.

TABELUL XIII.2

Parametrii de lucru la uscarea celofibrelor în uscătorul cu tambure sită

Zona	Parametrii	Valoarea parametrilor		Observații
		Celofibră tip B	Celofibră tip L	
I	Temperatură, °C	120—135	120—135	Circulația de aer se face în contracurent cu pătura de fibre, la un debit total de circa 650 000 m ³ /h
II	Temperatură, °C	110—120	105—115	
III	Temperatură, °C	100—110	95—100	
IV	Temperatură, °C	40—45	40—45	
Condiționare	Umiditatea relativă aer, %	În concordanță cu umiditatea finală a fibrei		
Ieșire uscător	Umiditatea celofibreii, %	10—12	10—13	

Partea finală a fiecărei linii tehnologice de obținere a celofibrelor o constituie presa de ambalat în baloturi, utilaj care a fost perfecționat continuu pentru mărirea productivității și ușurarea muncii fizice la această operație.

XIV. Fibrele polinozice

În ultimii ani, producția de fibre artificiale celulozice s-a dezvoltat impetuos pe plan calitativ și a dus la apariția pe piața mondială a noi categorii de fibre cu proprietăți net diferențiate în comparație cu fibrele artificiale tip viscoză normale [466].

Fibra clasică din viscoză deși are domenii largi de utilizare, prezintă încă deosebiri calitative față de fibra de bumbac și anume :

- o rezistență la rupere în stare umedă mult inferioară ;
- modulul de elasticitate în stare umedă prezintă valori ridicate la fibrele de bumbac în comparație cu cele de viscoză ;
- rezistența la tratamente alcaline este net favorabilă la bumbac.

Ținând seama de această situație cercetările privind producerea celorlalte fibre s-a orientat în direcția obținerii unor fibre cu o suprastructură apropiată de cea a bumbacului știut fiind că polimerul de constituție — celuloza — este identic. Ca rezultat al acestor cercetări care continuă, au apărut fibre noi care au ca proprietate principală comună modulul lor ridicat în stare umedă „higt wet modulus“ (H W M).

Din această clasă de fibre fac parte și fibrele polinozice, denumirea lor provenind de la cuvintele franceze „polimer non synthétique“ sau polimerul unei oze (glucoză).

Porind de la analiza comportării diferențiate a fibrelor de viscoză față de cele de bumbac, s-a ajuns la concluzia că aceasta se datorește diferenței de structură dintre respectivele fibre.

Fibrele de viscoză spre deosebire de fibrele de bumbac nu prezintă o structură fibrilară, omogenă, ci una neomogenă cu un număr scăzut de zone orientate. Însăși dimensiunea acestor zone este mult mai redusă la viscoză în comparație cu bumbacul. Crearea la fibrele artificiale a unei structuri moleculare asemănătoare cu cea a bumbacului presupune o judicioasă alegere a materiei prime și a parametrilor tehnologici de fabricație a acestora.

Dintre celulozele posibile a fi utilizate în fabricarea fibrelor polinozice s-au ales celulozele care prezintă un grad mediu de polimerizare ridicat și o deosebită uniformitate în ceea ce privește lungimea lanțului macromolecular [467]).

Se cunoaște că obținerea fibrelor artificiale presupune lucrul cu celuloză în soluții și deci, creșterea G.M.P. conduce la creșterea rapidă a viscozității acestor soluții ceea ce din punct de vedere tehnologic înseamnă imposibilitate de utilizare. Există deci un grad de polimerizare optim care este necesar să-l prezinte celuloza introdusă în fabricație, știut fiind că în procesul de fabricație (clasic) se înregistrează pierderi în valoarea acestui parametru de 70—75% [468].

Uniformitatea lungimii lanțului macromolecular favorizează desfășurarea procesului de lucru, aceasta fiind o condiție primordială în obținerea fibrelor artificiale cu caracteristici îmbunătățite [469].

Analizându-se diferite metode de fabricație a celulozei sub acest aspect s-a constatat că metoda sulfat cu prehidroliză acidă, prehidroliza acidă avînd drept scop eliminarea pentozanelor este cea mai corespunzătoare. Albirea celulozei este recomandabil să se facă cu bioxid de clor care nu duce la scăderi importante ale G.M.P. [470].

Pentru producerea fibrelor polinozice cu o suprastructură cît mai apropiată de cea a bumbacului se impune păstrarea pe cît mai mult posibil a edificiului cristalin pe care îl prezintă celuloza inițială și de a împiedica degradarea acestuia prin xantogenare sau la dizolvarea xantogenatului.

Fibrele de viscoză clasică, așa cum s-a arătat anterior, sînt filate în băi concentrate de H_2SO_4 și Na_2SO_4 ceea ce provoacă o descompunere brutală a xantogenatului.

Viscoza clasică prezintă o structură neomogenă asimetrică, gradul de aranjare moleculară fiind mai ridicat la capetele fibrei față de interiorul acesteia, zona interioară prezintă un procentaj ridicat de regiuni de cea mai scăzută densitate. În scopul evitării unei astfel de structuri și a creării unei fibre cu o pondere ridicată de regiuni cristaline, Lilienfield a propus în 1925 o metodă specială de fabricare a viscozei care constă în filarea viscozei nematurate într-o baie puternic acidă (circa 65% H_2SO_4) fără $ZnSO_4$ la o temperatură scăzută. Datorită concentrației mari în acid nu are loc numai descompunerea xantogenatului ci în același timp fibra regenerată se plastificază și devine foarte etirabilă în primul rînd prin formarea esterului sulfuric al celulozei și apoi prin acțiunea de gonflare a acidului. După o etirare intensivă, printr-o relaxare controlată într-o baie de sulfat de sodiu și acid sulfuric și îndepărtarea acidului prin operații de spălare, s-au obținut fibre care în stare umedă posedau o foarte mare rezistență și o alungire mică [471]. Fibrele formate prin metoda Lilienfield erau rigide și prezentau o slabă rezistență la abraziune, datorită faptului că deși ele prezentau zone cristaline mult mai numeroase, acestea erau de dimensiuni mici. Totuși metoda a stat la baza elaborării proceselor de fabricație pentru fibrele polinozice, din practicarea ei trăgîndu-se unele concluzii extrem de importante.

Regenerarea celulozei trebuie să se facă în băi de coagulare cu un conținut redus de acid și săruri, cu o viteză redusă, etirarea filamentului în stare plastică se va face puternic însă progresiv [472]. Obținerea unei structuri compacte, care să permită stabilirea unui număr sporit de legături intermoleculare este favorizată de diminuarea umflării gelului de xantogenat în baia de filare. Diminuarea umflării se poate obține prin adăugarea în baia de coagulare a unor săruri de tip $MnSO_4$, $FeSO_4$. Acești modificatori încetinesc reacția la interfața filament-baie și permit măsurarea chiar a vitezei de neutralizare a xantogenatului.

Metoda de filare și deci de obținere a fibrelor polinozice a fost pusă la punct în 1943 de Tachikawa și ea constă în principiu din următoarele : filarea se face în băi fără ZnSO_4 cu un conținut redus de Na_2SO_4 și H_2SO_4 la temperatură joasă. Filamentul gel format în această baie slab coagulat va fi puternic etirat într-o a doua baie (concentrație slabă în acid) ținută la o temperatură joasă prin aceasta mărindu-și gradul de orientare.

În încheiere și separat de operația de coagulare și etirare, se tratează fibrele într-o baie acidă fierbinte.

Se lucrează după cum am mai menționat cu viscoza cu un înalt G.M.P. și cu viscozități ridicate. Producerea și manipularea unor asemenea viscoze nu se poate efectua de obicei cu instalațiile obișnuite, solicitând mari investiții pentru exhaustare și filtre.

Pe marginea procedeului lui Tachikawa au apărut numeroase variante, în care în genere s-a variat compoziția băilor de filare menținându-se principiul de a se lucra cu viteze mici de filare și cu viteze mari de depănare (etirare puternică peste 100%). Literatura de specialitate [473] enumeră câteva rețete uzuale ale băilor de filare pentru producerea fibrelor polinozice dintre care amintim :

— baie fără săruri de zinc, cu concentrație foarte redusă de acid, la temperatură scăzută ;

— baie cu un conținut de acid sulfuric de asemenea scăzut (15—30 g/l), cu un conținut de sulfat de sodiu de aproximativ 40—80 g/l și cu cantități mici de sulfat de zinc (0,2—0,5 g/l). În cazul utilizării unor asemenea băi duzele de filare de 60—70 microni permit dezvoltarea unei viteze de depănare de 15—20 m/min și un efect de etirare de 100 până la 300% ;

— baia de filare cu un conținut ceva mai ridicat în acid și electrolit (60—80 g/l H_2SO_4 și 120—140 g/l Na_2SO_4) în care se mai adaugă 1% formol. În acest caz se obține probabil o combinație a formaldehidei cu xantogenatul de celuloză, iar gelul format devine stabil și extrem de etirabil.

Schematizate, particularitățile procesului tehnologic de fabricare a fibrelor polinozice sînt prezentate comparativ cu viscoza în tabelul XIV.1 [474].

TABELUL XIV.1

Particularități în procesul de fabricație a fibrelor polinozice față de cel al viscozei clasice

Operația	Tipul fibrei	
	viscoză clasică	polinozică
Defibrarea Xantogenarea Maturația Viteza de filare Baia de coagulare H_2SO_4	pînă la G.M.P. 280—300 conținut mic de CS_2 durată lungă circa 60 m/min 100—140 g/l	G.M.P. 900 conținut mare de CS_2 foarte scurtă 15—20 m/min 30 g/l

Plecînd de la aceste considerații de bază, numeroase firme au trecut la fabricarea noilor fibre artificiale celulozice — *fibrele polinozice*. Astfel au apărut pe piața mondială numeroase mărci de fibre polinozice cum ar fi : Polyno, Hipolan, Tufcel, (Japonia), Koplan (Italia), Medifil B 8 (Franța), Z 54 (Belgia), Zantrel, Tiher 40, Avril, (S.U.A.).

Primele încercări au dovedit că noile fibre polinozice posedă proprietăți net superioare fibrelor de viscoză clasică, apropiindu-se mult (în cazul anumitor parametri) de fibrele de bumbac.

Ca aspect, noile fibre se deosebesc de cele de viscoză clasică, secțiunea lor transversală fiind rotundă sau ovală spre deosebire de secțiunea fibrei clasice care este neregulată (crenelată) după cum se poate constata și din fig. XIV.1.

Fibrele polinozice se caracterizează de asemenea prin prezența a numeroase vacuole, prin tușeul și luciul lor plăcut asemănător bumbacului mercerizat (Medifil B 8, Vincel etc.).

Caracteristicile fizico-mecanice ale noilor fibre se deosebesc mult de cele pe care le prezintă viscoza clasică, la rîndul lor între ele fibrele polinozice prezintă valori ai parametrilor mecanici mult diferențiați.

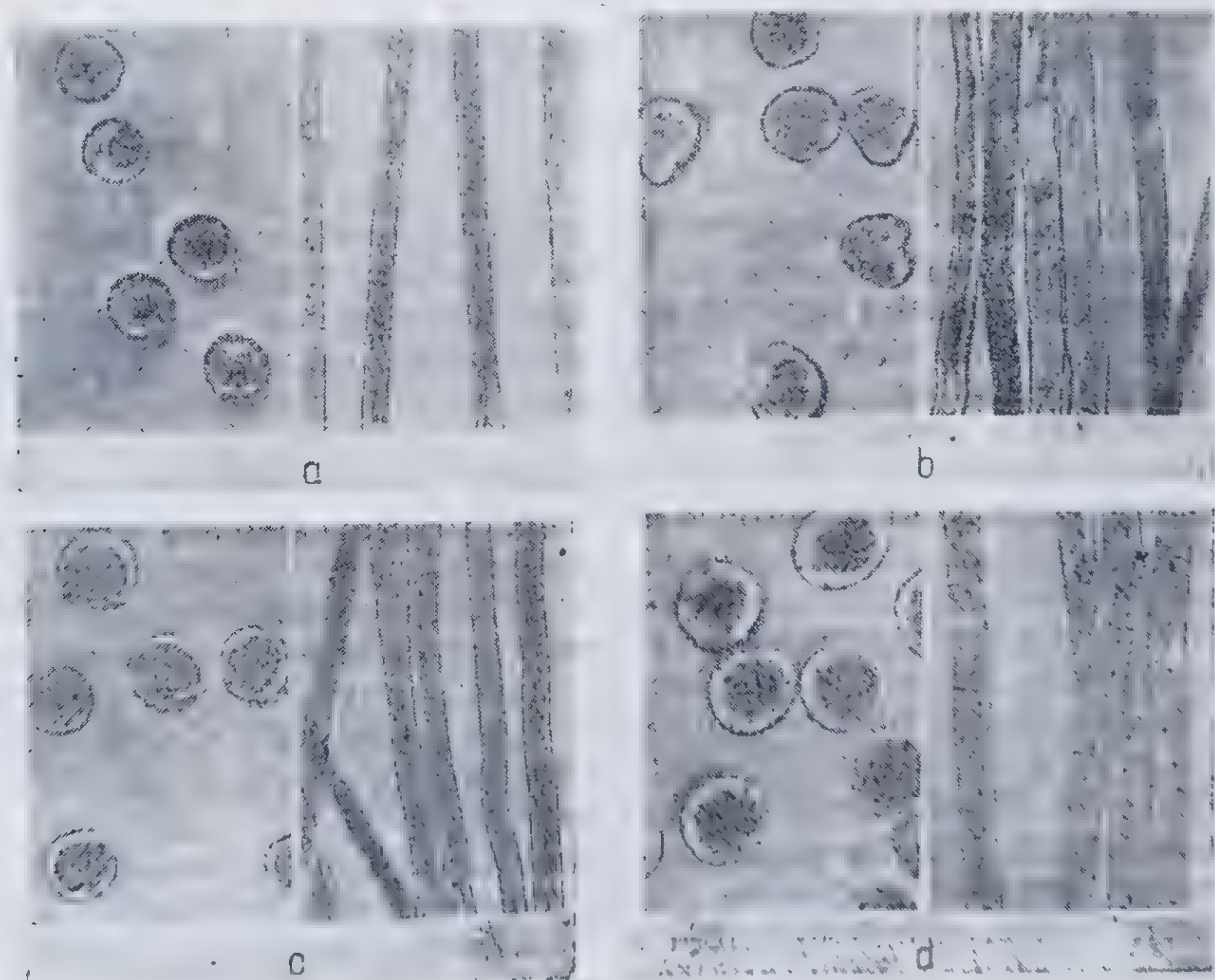


Fig. XIV.1. Secțiuni longitudinale și transversale la diferite fibre polinozice :

a — Z 54; b — Vincel; c — Tufcel; d — Hipolan (mărire 2 000 x).

Literatura de specialitate face analize comparative ale valorilor diferiților parametri ai bumbacului, viscozei și polinozicelor, subliniind situația ultimelor fibre în imediata apropiere a bumbacului prin proprietățile pe care le au [475].

În tabelul XIV.2. sînt prezentate o serie de date caracteristice în acest sens.

TABELUL XIV.2

Proprietățile unor fibre textile (artificiale și naturale)

Parametrul analizat	Valoarea parametrilor					
	Fibre polinozice				Viscoză clasică	Bumbac
	Sc 28	Z ₁₄	Tufcel	Alron		
Lungime de rupere, km						
— stare uscată	30,6—34,2	32	34,2	43,2	16—23	28—40
— stare umedă	21,6—25,2	24	24,1	31,5	8—14	18—48
Rezistența relativă în stare umedă:	70—74	75	70	73	40—60	100—120
Alungirea la rupere în stare						
— uscată 10%	7,5—9	10	11	12	16—25	6—10
— umedă 10%	9—12,5	15	13	14,5	18—29	7—11
Sarcina necesară întinderii fibrei cu 5%—5 g/den G.M.P.	0,85	0,9	0,8	0,7	0,2	0,8
	—	455	590	450	330	2900

Valorile scăzute ale alungirii apropiate de cele ale bumbacului face ca materialele textile realizate din fibre polinozice să prezinte o valoare de utilizare mult mărită datorită stabilității dimensionale superioare. Rezistența la rupere în stare udă superioară viscozei permite în cazul fibrelor polinozice lărgirea gamei de utilizare, lărgirea proceselor de finisaj chimic aplicabile.

Fibrele polinozice manifestă o rezistență remarcabilă față de agenții de umflare, prezentînd o gonflare și o capacitate de reținere a apei mult mai puțin importante decît în cazul viscozei clasice. Prin scufundarea în apă, nu se constată diferențe esențiale în ceea ce privește modificarea diametrului fibrelor polinozice comparativ cu celofibra, în schimb celofibra prezintă o creștere în lungime de aproximativ 50% în timp ce creșterea în lungime a fibrelor polinozice este neglijabilă. Capacitatea de reținere a apei variază la diferitele fibre polinozice de la 57—69% pe cînd la viscoză reținerea apei se ridică la peste 100%.

Proprietățile fibrelor polinozice prezentate pînă în prezent nu deosebesc prea mult pe acestea de fibrele supercord sau de fibrele H.W.M. Din graficele prezentînd alungirea în funcție de sarcină (fig. XIV.2) atît în stare uscată, cît și în stare udă se poate constata situarea fibrelor supercord și H.W.M. în „zona bumbacului“ la partea sa superioară [476].

Deosebirea esențială dintre fibrele polinozice și supercord și fibrele H.W.M. constă în faptul că în timp ce prin tratarea cu soluții concentrate

de hidroxid de sodiu a filamentelor de supercorduri, sarcina de rupere a acestora scade în proporție foarte mare, sarcina de rupere se menține neschimbată la fibrele polinozice. În acest sens sînt elocvente datele prezentate la Conferința internațională de fibre chimice de la Dornbirn — Austria — 1964 de Herbach, date sintetizate în tabelul XIV.3 [477].

Stabilitatea fibrelor polinozice în soluții alcaline poate fi evidențiată și prin variația dimensiunilor secțiunilor transversale. Fig. XIV.3 arată că suprafața secțiunii transversale a fibrelor polinozice nu este practic modificată de acțiunea alcaliilor, pe cînd la viscoza clasică ea este mult mărită circa 30%.

Datorită comportării lor excelente în mediu alcalin, fibrele polinozice pot fi supuse operației de mercerizare. Plecînd deci de la anumite principii cercetările au dus în final la obținerea unor fibre din celuloză artificială cu proprietăți noi, superioare. Deși de la bun

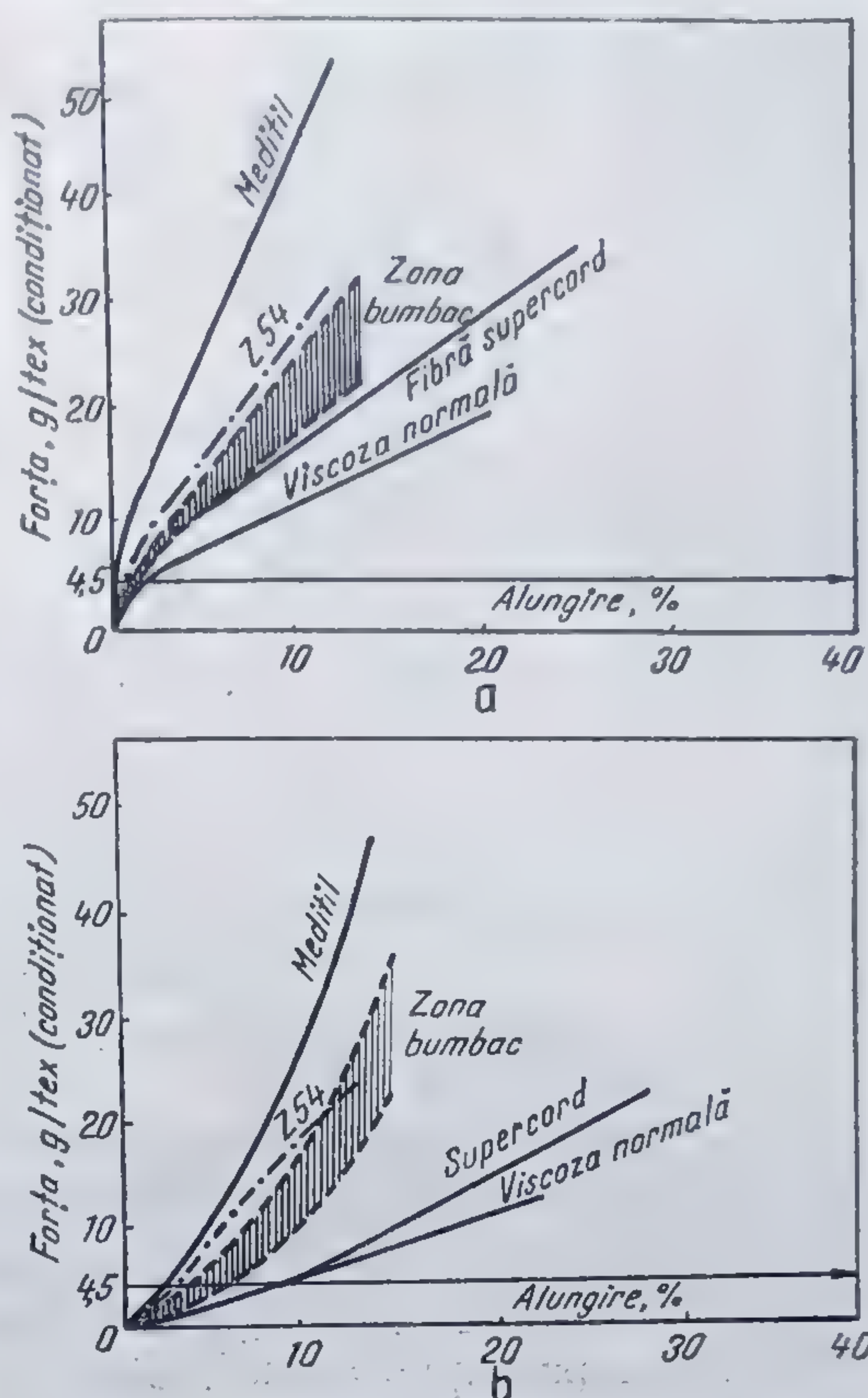


Fig. XIV.2. Diagramele forță alungire pentru unele fibre textile :

a — în stare uscată; b — în stare umedă.

TABELUL XIV.3

Unele caracteristici ale fibrelor textile înainte și după tratarea alcalină [11]

Caracteristici	Tipul de fibre				
	Bumbac	Polinozice	H.W.M.	Celofibră normală	Supercord
Rezistența la tratamente umede, g/den					
— înainte de tratare cu 5 % NaOH	3,8	5	3,2	1,5	2,8
— după tratare cu 5 % NaOH	3,2	4,9	1,8	1	1,1
Umflarea în greutate					
— înainte de tratare cu 5 % NaOH	45	54	62	85	69
— după tratarea cu 5 % NaOH	45	55	92	110	93
Alungirea la umed la o sarcină de 0,5 g/den					
— înainte de tratare cu 5 % NaOH	4	1,9	3,6	9	10
— după tratare cu 5 % NaOH	4	2,3	13	16	28,5
Solubilitatea în NaOH de 10% la 20 °C %	2	9	42	51	52

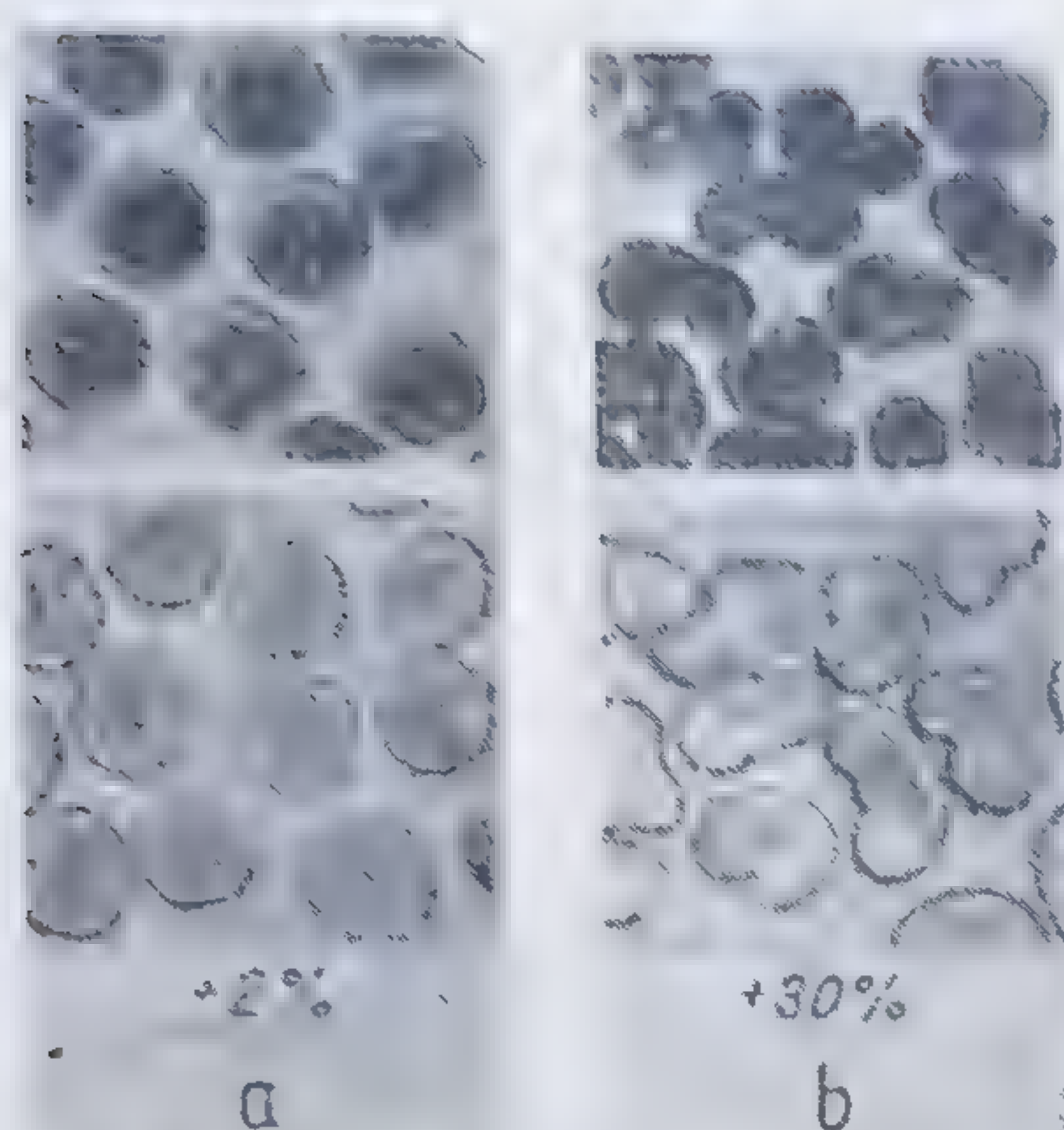


Fig. XIV.3. Aspecte microscopice ale secțiunii transversale pentru fibre înainte și după tratare cu 5% NaOH :

a — fibra polinozică; b — viscoza clasică (mărire 2 000×).

Început s-a plecat de la ideea că numai îmbunătățirea structurii fibrelor artificiale pot îmbunătăți și proprietățile acestora, odată apărute pe piața mondială noile fibre, s-a căutat a se stabili în mod precis corelația care există între structura lor și proprietățile sus prezentate.

Proprietățile mecanice, inclusiv umflarea sînt dependente de structura particulelor elementare care compun fibra celulozică. Se știe că numai legăturile de valență primare și secundare nu definesc proprietățile unei fibre ci un deosebit de important rol îl joacă și suprastructura fibrei, studiind din proporția regiunilor cristaline, forma volumului și distribuția lor, vom reuși să explicăm multe din proprietățile noilor fibre.

Fibrele polinozice prezintă o structură fibrilară asemănătoare fibrei de bumbac [478]. Această structură se poate evidenția cu ajutorul microscopiei electronice (fig. XIV.4).

Diferența netă dintre structura morfologică a fibrelor polinozice și cele de viscoză a fost evidențiată și prin acțiunea ultrasunetelor asupra fibrelor situate în mediu alcalin. Fibrele de viscoză sînt complet distruse pe cînd cele polinozice își păstrează intactă structura fibrilară (fig. XIV.5). Această structură fibrilară evidențiată prin metodele menționate explică multe din proprietățile fibrelor polinozice cum ar fi tușeul plăcut, rezistența la tracțiune ridicată, suplețea și capacitatea redusă de umflare (comparativ cu viscoza). Deși diferitele teorii privind structura fibrilară

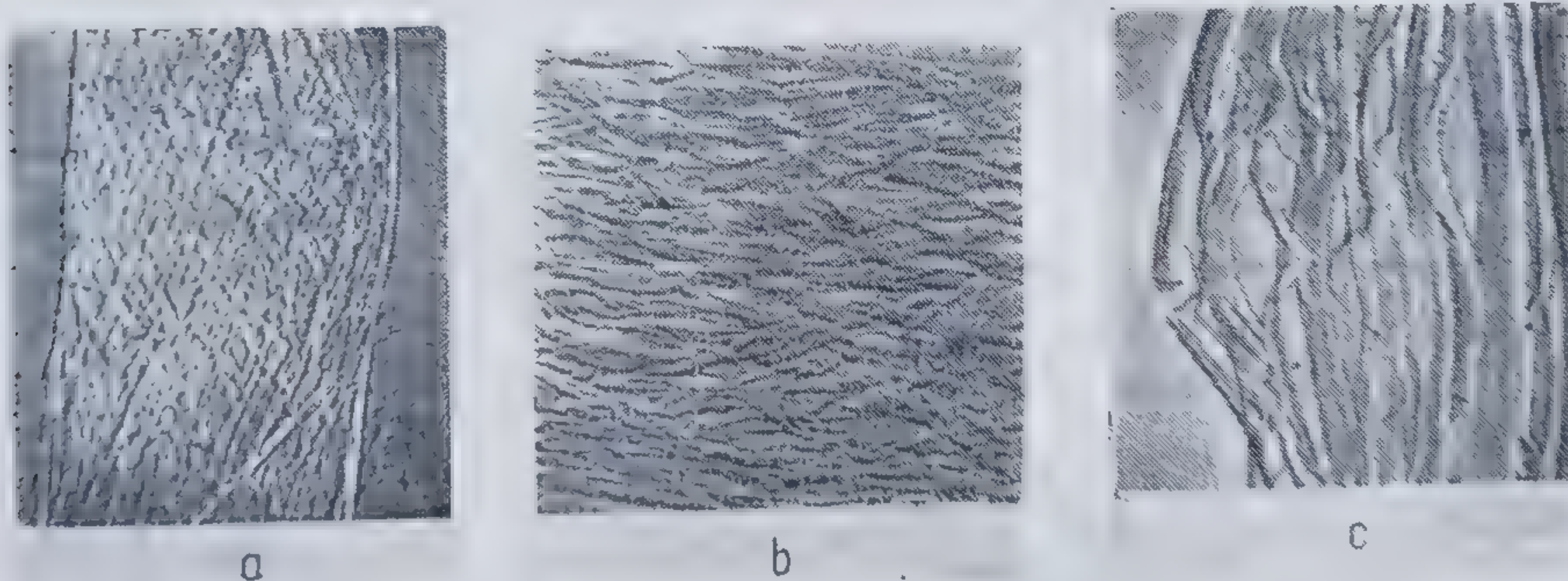


Fig. XIV.4. Imaginea structurii unor fibre textile :
a — bumbac; b — polinozică; c — viscoză (mărire 2 000×).

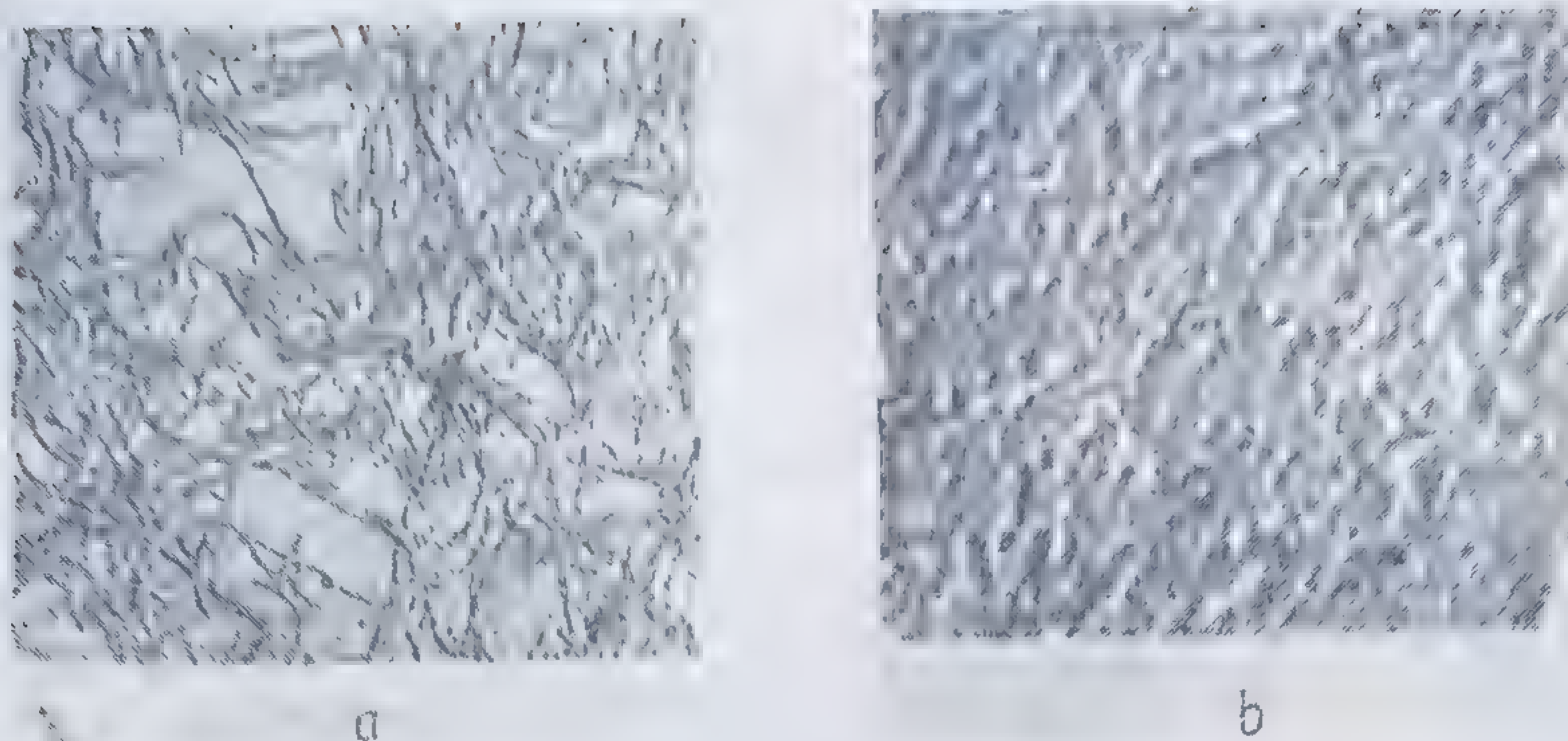


Fig. XIV.5. Fibre artificiale supuse tratamentului alcalin și ultrasunetelor :

a — fibra polinozică; *b* — viscoză (mărirea 2 000×).

a fibrelor celulozice nu au edificat pe deplin influența acestora asupra parametrilor fizico-mecanici, sau însuși modul de formare a acestei structuri fibrilare, ele evidențiază totuși existența unei structuri diferite la bumbac față de viscoza clasică [479].

În această direcție o contribuție de seamă o au unele studii spectrale efectuate de către diferiți cercetători.

Se cunoaște că spectrul obținut cu ajutorul razelor infraroșii pentru o structură amorf-cristalină (caracteristică fibrelor celulozice artificiale) arată banda vibrațiilor fundamentale a grupelor OH la valoarea de $3\,400\text{ cm}^{-1}$ pe scara frecvenței, iar banda vibrațiilor fundamentale a grupelor CH la $2\,900\text{ cm}^{-1}$ [480]. Subliniem că frecvența grupelor OH neasociate (cazul alcoolilor) se situează la o valoare a frecvenței de $3\,650\text{ cm}^{-1}$.

Energia de interacțiune a legăturilor de hidrogen este direct legată (printr-un raport de proporționalitate) de deplasare în scara frecvență a benzii caracteristice grupelor OH asociate [481].

P. Bouriot plecând de la aceste considerații de ordin general, a studiat structura unor fibre polinozice cu ajutorul razelor infraroșii și a ajuns la unele concluzii deosebit de importante [482].

Din spectrul fibrelor polinozice și a viscozei clasice, autorul trage concluzia că primul tip de fibre se caracterizează printr-o energie medie a legăturilor de hidrogen superioară viscozei. Frecvența vibrațiilor grupelor OH prezintă următoarele maxime : $3\,394\text{ cm}^{-1}$ viscoză clasică ; $3\,389\text{ cm}^{-1}$ polinozică Medifil B 8 și $3\,374\text{ cm}^{-1}$ polinozică Z 54 (fig. XIV.6). Menționăm că fibra polinozică Medifil B 8 se apropie prin caracteristicile sale de fibrele H.W.M.

Din analiza spectrelor se constată deci că față de $3\,650\text{ cm}^{-1}$, valoarea corespunzătoare grupelor OH libere, fibrele artificiale prezintă o puternică deplasare a maximelor spre valori corespunzătoare grupelor OH asociate, deplasare care este mai accentuată la fibrele polinozice.

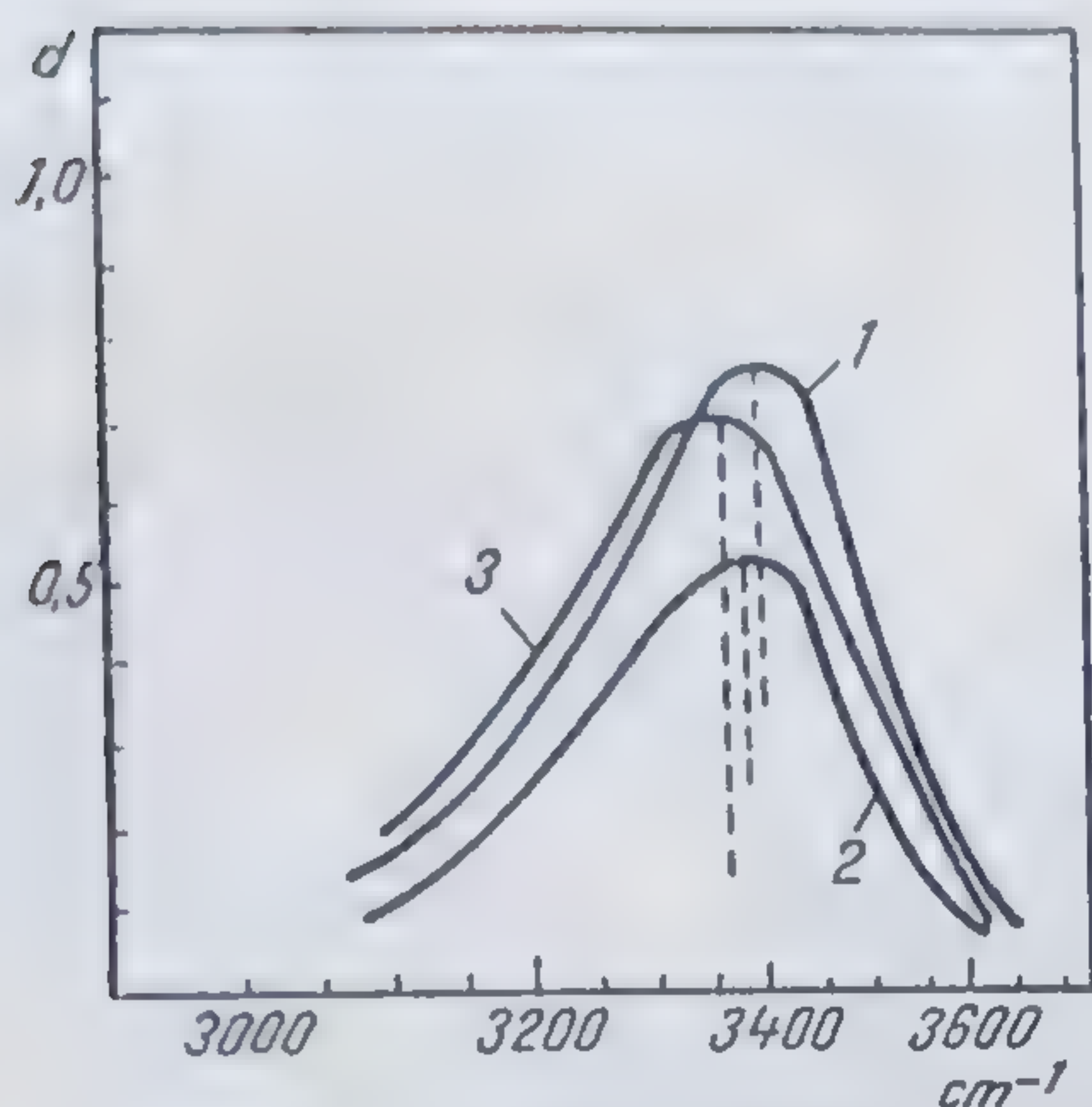


Fig. XIV.6. Spectre cu raze X :
1 — viscoză clasică; 2 — Medifil B 8; 3 — Z 54.

tente între moleculele de apă și diferite grupe OH ale celulozei. Fibrele polinozice prezentînd în cazul uscării cu aer cald o deplasare minimă a maximului caracteristic grupelor OH (în comparație cu viscoza clasică) dovedesc o structură mai compactă și mai puțin accesibilă vaporilor de apă.

Cu ajutorul spectrelor de raze infraroșii poate fi studiat de asemenea gradul de orientare a macromoleculelor în raport cu axa fibrei [483].

Dacă se examinează variația intensității benzii CH (la 2900 cm^{-1}) în timp ce variem direcția planului de polarizare, se constată că pentru fibrele de viscoză clasică ca și pentru fibrele polinozice, $d_{\text{CH}} \perp > d_{\text{CH}} \parallel$ și $d_{\text{CH}} \perp$ și $d_{\text{CH}} \parallel$ fiind densitățile optice observate în timp ce fasciculul infraroșu este polarizat perpendicular și paralel cu axa fibrei; raportul dicroic definit prin relația de alături: $r = \frac{d_{\text{CH}} \perp}{d_{\text{CH}} \parallel}$ furnizează o măsură a gradului de orientare a lanțurilor macromoleculare. Cu cît raportul dicroic este mai mare, cu atît gradul de orientare este mai mare. În cazul nostru gradul de orientare crește în ordinea viscoză clasică ($r=1,13$), polinozic Z 54 ($r=1,33$), polinozic B 8 ($r=1,53$).

În concluzie, putem afirma că studiul în infraroșu permite a se constata existența unor legături de hidrogen mai puternice în cazul fibrelor polinozice, a unei orientări superioare a lanțurilor macromoleculare.

Aceste proprietăți ale fibrelor polinozice se explică în primul rînd prin calitatea superioară a celulozei din care sînt fabricate noile fibre, iar în al doilea rînd prin însuși modul de fabricație.

Însăși filarea în băi cu un conținut relativ scăzut de acid și etirarea fibrelor în stare plastică permite stabilirea unei legături multiple de hidrogen, o orientare mai accentuată a lanțurilor macromoleculare.

Rezistența față de agenții de umflare a fibrelor polinozice a fost studiată de I. Chabert și I. Dimunsch, care au stabilit curbele de absorbție

Deplasarea benzilor caracteristice grupelor OH mai puternică la fibrele polinozice demonstrează că acestea au un număr sporit de legături de hidrogen. Numărul sporit de legături de hidrogen explică parțial buna rezistență la tratamentele mecanice ale acestui nou grup de fibre.

Supunînd fibrele analizate la un curent de aer uscat (direct la spectrograf) timp de 10—15 min se constată o deplasare a maximelor benzilor caracteristice grupelor OH spre valori mai mari ale frecvenței. Deplasarea este mai puternică în cazul viscozei. Această deplasare în direcția înaltei frecvențe este interpretată prin ruperea la uscare a legăturilor de hidrogen exis-

a acestor fibre și au ajuns la concluzia că în comparație cu fibrele de viscoză, fibrele polinozice au o capacitate de sorbție a vaporilor de apă mult mai mică [484].

Din fig. XIV.7 se poate constata tendința la fibrele polinozice de a prezenta izoterme de absorbție cu aliură apropiată de izoterma de absorbție a bumbacului. Aceiași autori au stabilit cantitatea de apă din fibră (apa capilară) și cantitatea de apă puternic legată de lanțurile macromoleculare de celuloză, precum și volumul capilarelor.

Capacitatea de absorbție a apei mai scăzută la fibrele polinozice în comparație cu viscoza, constituie un argument în plus în favoarea unei structuri compacte, și a existenței unor legături intermoleculare mult mai puternice.

Structura omogenă și compactă a fibrelor polinozice a fost evidențiată și de către N. Ivanov și Schneider prin metoda vopsirii diferențiate [485].

Mănunchiuri de fibre polinozice au fost supuse vopsirii cu un colorant direct, măsurându-se apoi frontul de pătrundere a colorantului. Se poate calcula coeficientul mediu al pătrunderii $K = \frac{P}{\sqrt{t}}$ și se pot obține deci date privind compactitatea fibrei, P fiind penetrația în funcție de durata vopsirii, iar t fiind timpul.

Un studiu deosebit de interesant asupra structurii fibrelor polinozice a fost efectuat de către Institutul de Cercetări Textile Franceze; studiu consacrat zonelor cristaline ale fibrelor polinozice, naturii acestor zone, gradului de cristalinitate [486].

În studiu, s-a apelat pentru determinarea cristalinității la metode fizico-chimice, cum ar fi: determinarea densității, sorbția de iod sau hidroliza acidă.

Deși determinarea cristalinității prin măsurarea densității fibrelor (imersia într-un solvent) a suscitat discuții contradictorii, se pare că există un punct de vedere just și anume: relația densitate-timp de imersie se caracterizează printr-o curbă care se poate descompune în trei

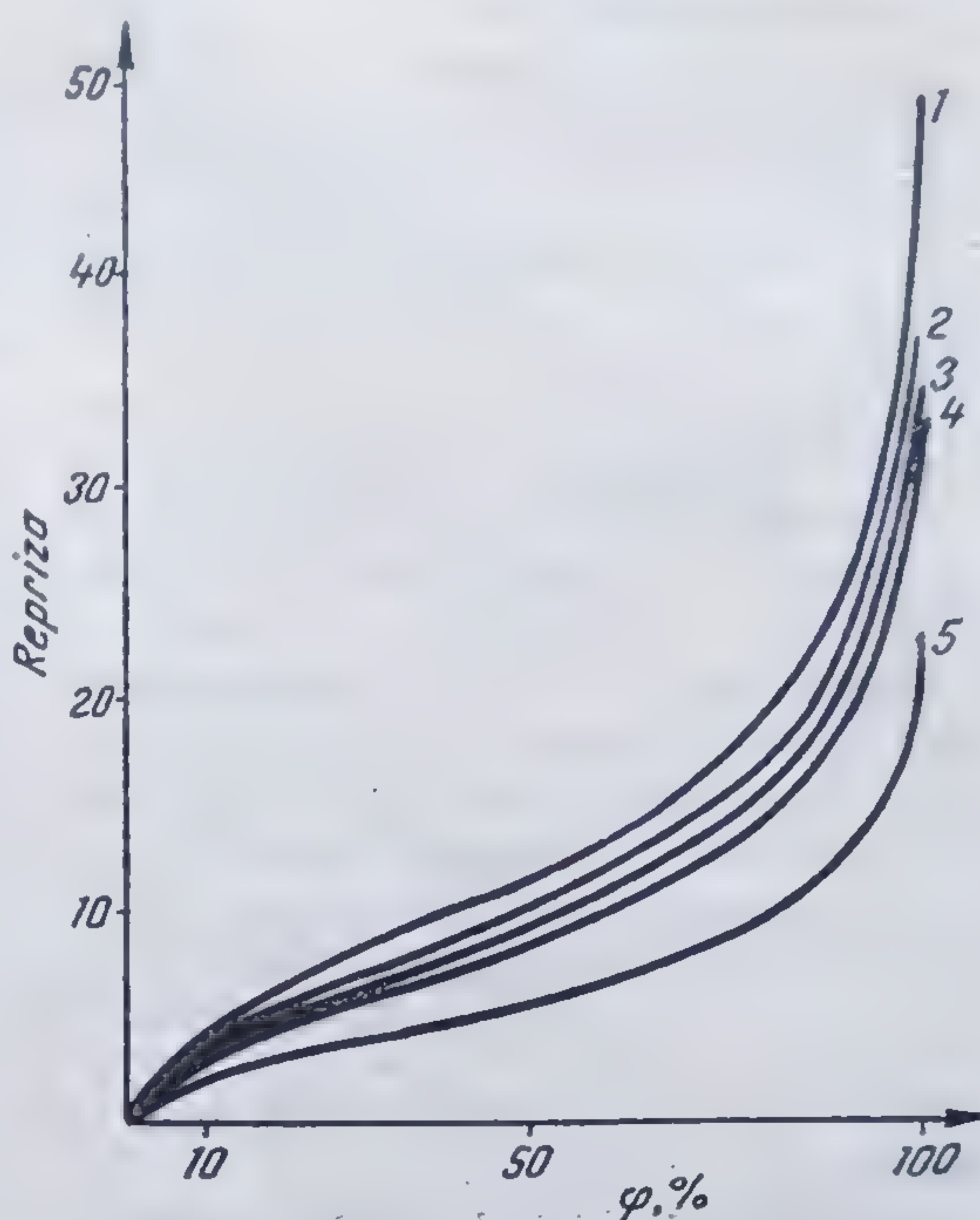


Fig. XIV.7. Izoterme de absorbție :
1 — viscoze clasice; 2 — Z 54; 3 — Medifil B 8; 4 — bumbac mercerizat; 5 — bumbac fiert.

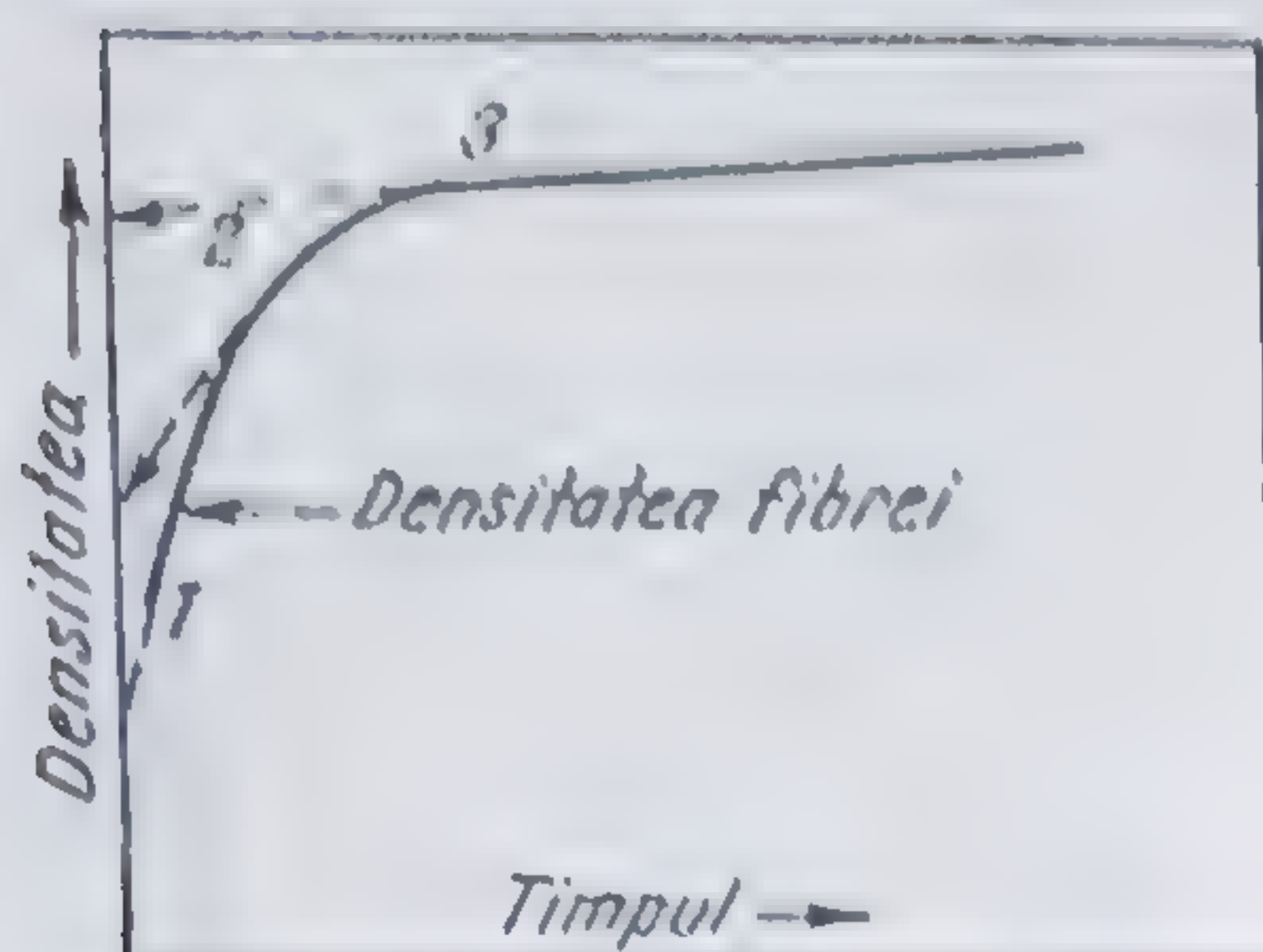


Fig. XIV.8. Relația densitate-timp.

părți, o creștere puternică la început (2—3 s) corespunzând pătrunderii solven-
tului în capilare, a doua parte corespun-
zând pătrunderii solventului în zona
amorfă (durează două ore), a treia extrem
de lentă corespunzătoare pătrunderii în
zonele cristaline (fig. XIV.8).

Metoda determinării cristalinității
prin sorbția de iod deși prezintă unele de-
ficiențe este mai ușor practicabilă. Remar-
căm următoarele : numărul de miligrame
de iod absorbite de către 1 g de celuloză

studiat X 100/412 ne dă procentul de materie accesibilă (amorfă). 412
reprezentând cantitatea în miligrame de iod absorbită de 1 g de metil-
celuloză, care s-a admis a fi complet amorfă. Metoda face abstracție de
cantitatea de iod depusă la suprafața cristalelor.

Metoda de determinare a cristalinității prin hidroliza acidă nu oferă
date precise însă comparabile. Ea constă în atacarea celulozei în con-
diții de temperatură și concentrație bine determinate și măsurarea pier-
derii în greutate a mostrei în funcție de durata reacției. Măsurarea pier-
derii în greutate permite stabilirea gradului de cristalinitate și a vitezei
de atac.

Studiul cineticii hidrolizei dovedește existența a două reacții simul-
tane, una extrem de rapidă asupra zonelor amorfă și una mult mai înceată
asupra regiunilor cristaline. Se admite că ambele reacții sînt de ordinul I
și atunci greutatea rezidului r în timp, se exprimă prin relația :

$$r = c + a = c_0 e^{-Kc \cdot t} + a_0 e^{-Ka \cdot t} \quad (\text{XIV.1})$$

unde :

- c este concentrația în materie cristalină neatacată în timpul t ;
- a — concentrația în materie amorfă neatacată în timpul t ;
- c_0 — concentrația inițială în materie cristalină ;
- a_0 — concentrația inițială în materie amorfă ;
- Kc — constanta de hidroliză a materiei cristaline ;
- Ka — constanta de hidroliză a materialelor amorfă ;
- t — timpul.

Faptul că materia amorfă este repede distrusă face ca al doilea ter-
men să devină repede neglijabil. Se ajunge atunci la :

$$r = c_0 e^{-Kc \cdot t} ; \lg r = \lg c_0 - Kc \cdot t \quad (\text{XIV.2})$$

ceea ce înseamnă că curba care exprimă logaritmul rezidului în %, în
funcție de durata atacului devine repede o dreaptă. Pe de altă parte,
prelungind această dreaptă pînă în ordonata $t=0$ se obține $\lg C_0$ adică
concentrația în materie primă (fig. XIV.9).

La această metodă, în condiții de temperatură și concentrații în acid are loc o recristalizare mai mult sau mai puțin accentuată. Se crede că recristalizarea este slabă dacă concentrația de acid este suficient de puternică.

Fibrele polinozice prezintă un grad de cristalizare mult mai ridicat decât fibrele de viscoză clasică. Reamintim în acest sens că fibra Z 54 este fibra caracteristic polinozică pe când Medifil B 8 este o fibră ce se apropie mai mult de fibrele H.W.M. Aceasta explică de altfel comportarea acestor ultime fibre similar cu viscoza cord, adică creșterea simțitoare a gradului de cristalinitate în urma tratamentului alcalin. De altfel, scăderea rezistenței fibrelor tip viscoză (inclusiv cord) în urma tratamentului alcalin este pusă pe seama tocmai acestei recristalizări.

Schimbarea structurii fibrelor celulozice clasice la tratamentele alcaline se evidențiază și cu ajutorul roentghenogramelor [487].

În concluzie, fibrele polinozice prezintă o structură net diferențiată față de fibrele de viscoză clasică, apropiindu-se din acest punct de vedere de fibrele celulozice naturale.

Această structură a noilor fibre artificiale celulozice este rezultatul direct al procesului de fabricație ales, al materiei prime de plecare. Cu alte cuvinte alegerea unei celuloze cu G.M.P. ridicat și aplicarea unui proces tehnologic de fabricație care să aibă la bază principiile anterior descrise, conduce în final la obținerea unei fibre cu proprietăți noi.

Structura fibrilară omogenă, gradul relativ ridicat de cristalinitate, orientarea superioară a lanțurilor macromoleculare, existența unor legături intermoleculare mai puternice sînt caracteristici care conferă fibrelor polinozice proprietăți noi cum ar fi: umflare și absorbția de apă redusă, rezistența la rupere în stare umedă ridicată, alungirea în stare scăzută, rezistența la tratamente alcaline ridicată, etc., proprietăți neîntîlnite la fibrele artificiale celulozice clasice.

Toate aceste caracteristici fac ca aceste fibre să se comporte excelent în toate operațiile ulterioare inclusiv în cele din finisajul chimic. Ele se pot albi și apreta cu produse clasice, rezultatele fiind din cele mai bune [488, 489]. Rezistența bună la agenții chimici, alungirea redusă, ca de altfel și capacitatea de absorbție apropiată de cea a bumbacului, face ca

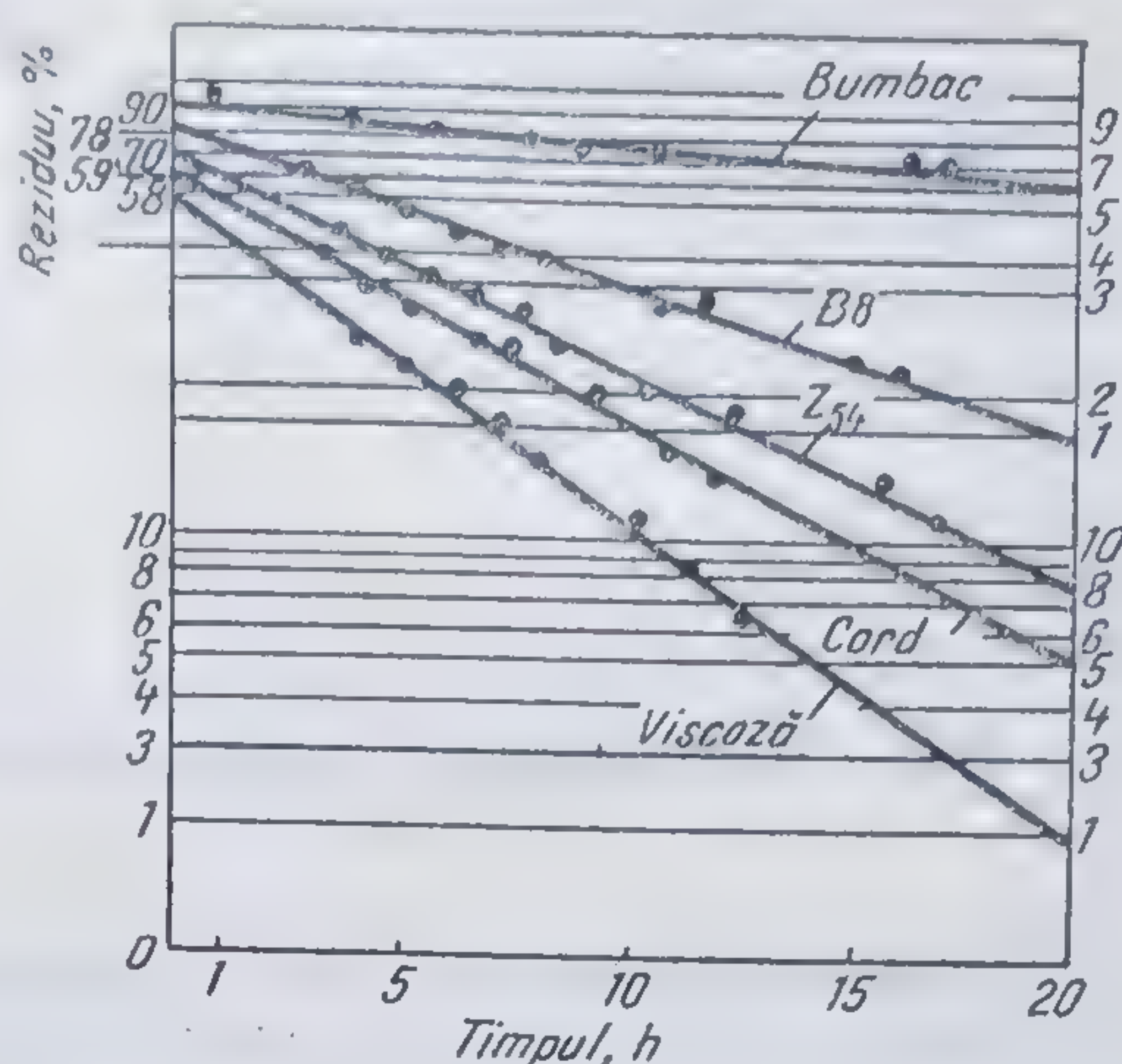


Fig. XIV.9. Cinetica hidrolizei diferitelor fibre artificiale cu acid clorhidric 4 normal, la 100 °C.

vopsirea acestor fibre să nu ridice probleme deosebite, putîndu-se aplica, atît procedeele de lucru discontinui, cît și cele continuu [490].

Proprietățile enumerate, consecință a structurii, fac ca interesul pentru fibrele polinozice să crească rapid. Gama lor de utilizare este extrem de largă, pătrunzînd în sfera rezervată pînă nu demult în exclusivitate bumbacului [491]. Noua generație de fibre artificiale celulozice reprezintă o materie primă de mare perspectivă pentru industria textilă [482, 492].

XV. Fabricarea peliculelor de viscoză (celofan)

Celofan se numește pelicula transparentă de celuloză regenerată, obținută prin coagularea viscozei, care se găsește pe piață sub formă de rulouri și foi, și se fabrică în greutate de $25 \div 80 \text{ g/m}^2$.

Pelicle transparente se pot obține nu numai prin metoda viscozei celofan, ci și prin cea cuproamoniactală (cuprofan) sau acetat (acetofan). Foile mai groase de acetilceluloză se numesc *celon*.

Peliclele din viscoză și cele cuproamoniactale, după metoda umedă, pot fi formate prin două sisteme :

— presarea soluției de filat prin fanta îngustă a filierei, în baie de coagulare, unde se produce pelicula și saponificarea xantogenatului — *metoda celofan* ;

— aplicarea soluției cu ajutorul unui dispozitiv de turnare pe suprafața unui tambur rotativ, cufundat pînă la un anumit nivel în baia de coagulare — *metoda transparent*.

Peliclele se fabrică de preferință după metoda celofan, ele pot fi ușor colorate în orice culoare, cu ajutorul coloranților direcți. Datorită exteriorului aspectuos, transparenței și costului relativ scăzut celofanul se întrebuintează mult în viața de toate zilele și în tehnică, în special ca material de ambalaj pentru produse alimentare, produse de parfumerie, galanterie, farmaceutice, tutungerie etc.

Bobinele de mătase cu înfășurare în cruce se împachetează adeseori în celofan. O răspîndire largă a găsit folosirea acestor pelicle la fabricarea mezelurilor, înlocuind mațele naturale. O astfel de instalație a existat la „Viscofil“.

Dintre toate peliclele de hidrat de celuloză, numai cele de viscoză se fabrică în proporții industriale, începînd din anul 1913. În anul 1950 producția mondială a depășit 60 000 t.

Schema de fabricare, succesiunea și modul de executare a diferitelor operații coincid, în linii generale, pentru fibrele și peliclele de viscoză.

XV.1. Cerințele față de viscoza necesară obținerii de pelicule

Pentru formarea peliculelor se întrebuintează viscoze cu o maturație mult mai avansată decât la formarea fibrelor ($4\text{—}5\text{ cm}^3$ clorură de amoniu față de $10\text{—}12\text{ cm}^3$), pentru a micșora diferența dintre viteza de coagulare și viteza de descompunere a xantogenatului.

Folosirea de viscoze mature este indicată pentru că asigură o coagulare mai rapidă, permite să se lucreze cu viteze mai mari și să se obțină pelicule netede, transparente chiar la grosimi mari (60 g/m^2).

Viscozele mature pot fi obținute prin mai multe metode :

- prelungirea duratei de maturație la $72\text{—}100$ ore ;
- ridicarea temperaturii de maturație ;
- încălzirea de scurtă durată a viscozei în cursul maturației, filtrării și dezaerării ;
- reducerea cantității de sulfură de carbon, în operația de xantogenare, la 25% din greutatea α -celulozei ;
- prepararea unei viscoze cu un conținut scăzut de hidroxid de sodiu (raportul hidroxid de sodiu : celuloză = $0,6 : 1$).

Cea mai rațională cale de obținere a viscozelor mature este metoda combinată și anume xantogenarea cu o cantitate redusă de sulfură de carbon și prepararea de viscoză cu $8,5\text{—}9,5\%$ celuloză și $5\text{—}5,2\%$ hidroxid de sodiu.

Viscozitatea viscozei pentru producția celofanului se menține între 35 și 40 s. Creșterea ei până la $100\text{—}200$ s, cu creșterea simultană a conținutului de celuloză în soluție, prezintă un interes deosebit.

Ca și în industria fibrelor, viscoza, înainte de a fi trimisă pentru tragerea celofanului, trebuie să fie bine filtrată și dezaerată. Afară de filtrarea repetată de $2\text{—}3$ ori, obișnuit se instalează înaintea mașinii de celofan un filtru mic cu rame sau cu discuri, care are rolul filtrelor-lumînare de la filarea fibrelor.

XV.2. Mașina de celofan

Pentru obținerea celofanului se utilizează un agregat complex — mașina de celofan (fig. XV.1). Întrucît procesul de formare, toate operațiile de finisare și uscare a peliculelor se execută în același agregat, s-ar putea face o asemănare cu modul de obținere folosit la mașinile cu proces continuu pentru mătase sau la mașinile de celofibră pe care se realizează de asemenea procesele de formare, finisare și de uscare.

Agregatul se compune din următoarele elemente :

- pompa de dozare, care asigură transmiterea unei cantități constante de viscoză în unitate de timp, $150\text{—}250\text{ cm}^3/\text{rot}$;



Fig. XV.1. Schema mașinii de celofan :

1 — filtru; 2 — filieră; 3 — cilindri de transmisie; 4 — role de transmisie în cuve; 5 — cilindri de stoarcere; 6 — cilindri uscători; 7 — mecanism de înfășurare.

- filtrele (1) în formă de discuri pentru filtrarea suplimentară a soluției;
- filiera (2);
- agregatul continuu care constă dintr-o serie de cuve, în fiecare dintre ele existând role inferioare și superioare (4) peste care trece pelicula;
- partea de uscat, care constă din două serii de cilindri (6);
- dispozitiv pentru înfășurarea peliculei finite (7).

Dispozitivul de formare numit, de obicei, filieră (fig. XV.2) constă dintr-un corp masiv de fontă, la partea inferioară căruia sunt așezate niște plăci bine șlefuite, confecționate dintr-un material rezistent la acțiunea acizilor și alcaliilor (nichel sau aliaj de nichel și crom cu adăos de molibden, siliciu, cupru, fier).

Intervalul dintre plăci, deschiderea fantei și deci grosimea peliculei obținute, se poate modifica în limite largi.

Cu ajutorul manivelei superioare 5 se reglează lățimea fantei cu precizie de 1 mm. Reglarea mai precisă (până la 0,1 mm) se execută cu ajutorul șirului intermediar de șuruburi superioare 6, iar reglarea definitivă a deschiderii fantei (până la 0,01 mm) se execută cu ajutorul șuruburilor inferioare de reglare 7. Pentru obținerea peliculei cu o grosime de 40 μ, deschiderea fantei este de 0,3 mm. Lungimea fantei este aproape de două ori mai mare decât lățimea peliculei finite, care părăsește cilindrii uscători, întrucât, în procesul de formare și de finisare, pelicula se contractă cu 40—45%.

Filiera se instalează în așa fel încât extremitatea ei inferioară să fie cufundată în baia de filaj, la o adâncime de 20—25 mm (fig. XV.1).

Din soluția care se trimite prin fanta filierei în baia de filat se formează pelicula care este recepționată pe un cilindru, ce se rotește în baia de coagulare. Mai departe trece pe al doilea cilindru care este așezat între prima și a doua cuvă.

Întinderea la filieră, în cazul formării peliculelor, este de 80—100%, iar viteza de tragere este de 22—25 m/min. Distanța între rolele inferioare și superioare este 720 mm. În fiecare cuvă există câte 6—7 role superioare și tot atâtea inferioare. Pentru micșorarea cantității de lichid

care este antrenat din cuve, odată cu peliculele; se instalează între cuve, înaintea cilindrilor de transmisie, cilindri de stoarcere din cauciuc 5. Cuvele, în special primele patru, în care se efectuează formarea și spălarea peliculelor, sînt capsulate.

La formarea peliculelor se folosește, obișnuit, baia de coagulare cu doi componenți (sulfat de sodiu și acid sulfuric) în proporții aproximativ echimoleculare, ceea ce duce la un grad de disociație mai mare a acidului sulfuric. Grosimea peliculelor este mai mare decît diametrul fibrelor elementare și de aceea, formarea lor este mai lentă, 2—3 s la 40 °C, față de 0,3—0,5 s în cazul mătăsii.

Pentru îndeplinirea acestei condiții se reduce viteza de trecere a peliculelor prin diferite secții și contactul lor cu baia de coagulare are loc în mai multe căzi ale mașinii. În a doua și în a treia cadă nu se introduce baie proaspătă de coagulare, compoziția băii din ele este determinată de lichidul care este antrenat în cadă de peliculă, iar concentrația în acid și săruri a soluției descrește de la o cadă la alta. Funcție de viteza de lucru a mașinii compoziția băii variază conform datelor din tabelul XV.1.

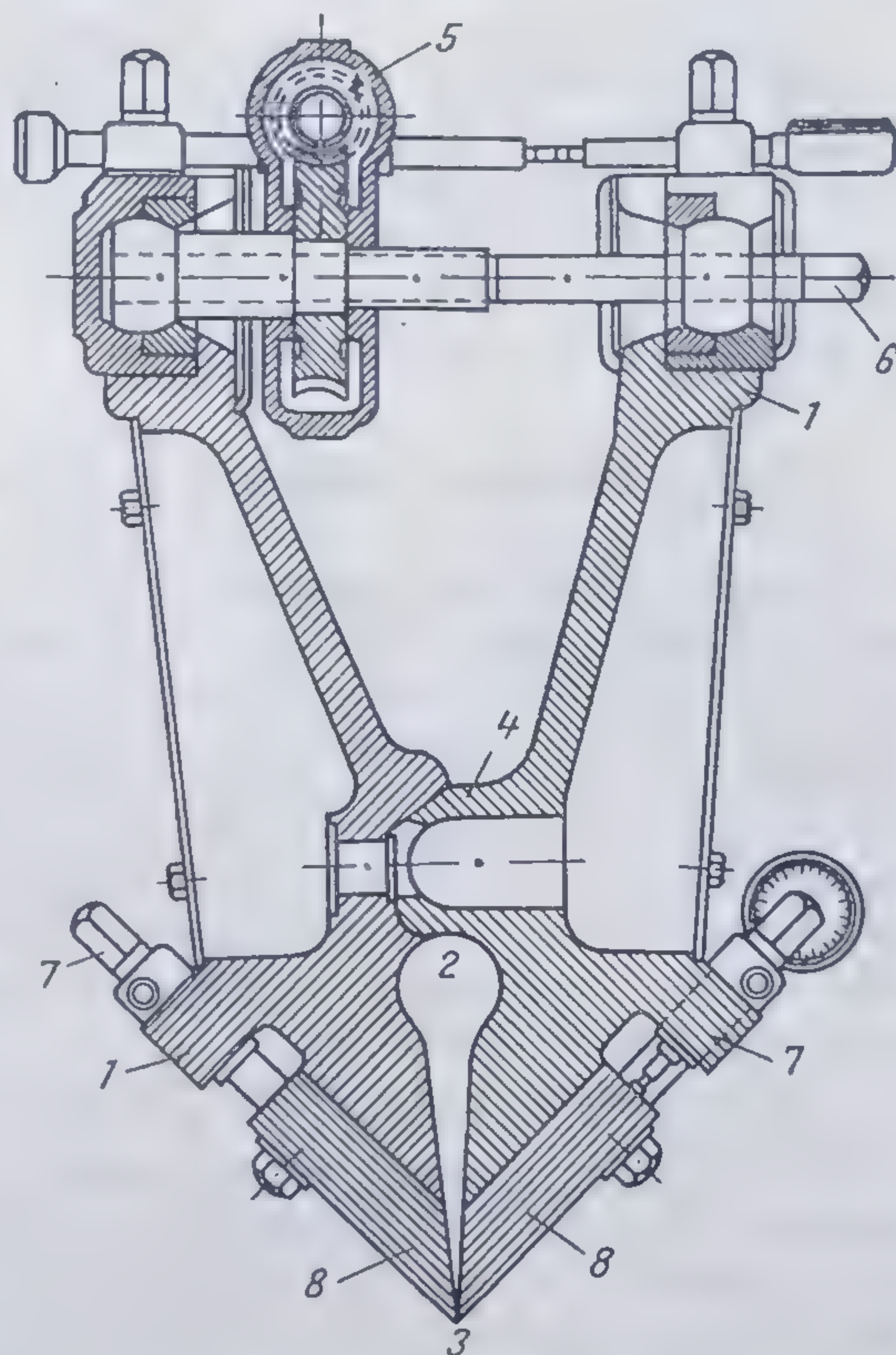


Fig. XV.2. Filiera pentru celofan :

1 — corpul; 2 — cavitatea filierei; 3 — fanta; 4 — șarnieră; 5 — axul manivelei de reglaj; 6 — șuruburi superioare de reglare; 7 — șuruburi inferioare; 8 — plăcile care formează fanta filierei.

TABELUL XV.1

Compoziția băii de filare pentru celofan în funcție de viteza de lucru a mașinii

Viteza de lucru	Pînă la 50 m/min	50—55 m/min	60—70 m/min	peste 70 m/min
— H ₂ SO ₄ , g/l	140—145	145—150	150—155	155—160
— Densitate, la 45 °C	1,240—1,245	1,245—1,250	1,250—1,255	1,255—1,260
— Temperatura, °C	43—46	43—46	43—46	43—46

Pentru asigurarea unei diferențe de concentrație a acidului de 14 g/l, debitul băii în prima cadă este de 250—300 pentru 1 kg peliculă. Dacă se mărește viteza de formare a peliculei de la 25—30 m/min la 40—45 m/min este necesară o creștere a concentrației acidului sulfuric din prima baie la 140 g/l, iar a sulfatului de sodiu la 230—250 g/l, în cea de a doua până la 80—90 g/l acid sulfuric, iar temperatura de formare în prima cuvă se ridică la 45 °C.

XV.3. Finisarea peliculelor de viscoză

Această operație cuprinde, ca și la mătase, finisajul peliculelor, spălarea, desulfurarea, albirea și tratarea cu acid cu spălări intermediare și finale, la care se adaugă o operație suplimentară și anume plastifierea în scopul măririi elasticității și rezistenței la duble îndoituri. Finisarea peliculelor se caracterizează prin următoarele aspecte :

- desulfurarea peliculelor este o fază obligatorie care condiționează transparența lor și se face cu o soluție de hidroxid de sodiu (2—2,5 g/l) la 80—90 °C, în care peliculele se umflă mult și le scade rezistența, în plus are loc o contractare suplimentară cu 5—7%. Urmează spălarea peliculelor cu apă la 50—60 °C.

Este de reținut că cele mai multe ruperi au loc în cursul operației de desulfurare ;

- pelicula devenită transparentă își păstrează totuși o colorație galbenă-cenușie. Când se cer pelicule transparente și incolore se procedează la o albire cu soluție de 2,5—3,5 g/l hipoclorit de sodiu, la temperatura de 25 °C, urmată de spălare, acidulare și iarăși spălare.

La peliculele utilizate în scopuri tehnice nu se efectuează albirea :

- în cazul când se cer pelicule colorate, vopsirea lor se execută după terminarea operațiilor obișnuite de finisaj și înaintea plastifierii, cu o soluție de 1—3 g/l colorant substantiv, la 75—80 °C. Peliculele vopsite se spală în cuvele următoare ale agregatului și sînt trecute la plastifiere :

- plastifierea este operația specifică finisajului și se execută pentru micșorarea fragilității și mărirea rezistenței față de acțiunea deformațiilor repetate.

Esența procesului constă în reacția moleculelor plastifiantului cu grupele active OH ale macromoleculelor celulozei. Aceasta duce la mărirea distanței dintre macromolecule, la slăbirea legăturilor între acestea și, ca urmare, la mărirea elasticității macromoleculelor, la o mai mare ușurință de a-și modifica forma sub influența diferitelor solicitări și de a se relaxa ulterior. Astfel se explică cum plastifierea duce la micșorarea fragilității peliculelor obținute și la modificarea proprietăților peliculelor, așa cum rezultă din fig. XV.3.

Substanțele folosite ca plastifiant trebuie să îndeplinească o serie de condiții, dintre care cele mai importante sînt :

- compatibilitatea bună cu polimerul ;

— temperatura de fierbere înaltă și tensiune de vapori redusă, pentru a preîntîmpina volatilizarea treptată a plastifiantului în timpul conservării și folosirii peliculelor.

Glicerina este plastifiantul cel mai utilizat, la care se adaugă și alți polialcooli cum sînt glicolul, manita, pentacritrita, sau oxiacizi.

Celofanul folosit la împachetare conține 10—13% glicerină. Introducerea acestei cantități de plastifiant se realizează prin tratarea peliculei în ultima cuvă a agregatului, înainte de uscare, cu o soluție apoasă de 7% glicerină, la 25—30 °C.

Pentru fabricarea unor pelicule cu o cantitate mare de plastifiant se mărește în mod corespunzător concentrația glicerinei în baie. Pentru a menține concentrația stabilită de glicerină în baie, soluția trebuie să circule cu un debit de 5—6 m³/h și să fie înprospătată periodic. În tabelul XV.2 sînt prezentate proprietățile mecanice ale celofanului, în funcție de conținutul de glicerină.

TABELUL XV.2

Proprietățile mecanice ale celofanului, în funcție de conținutul în glicerină

Conținutul în folie		Proprietățile fizico-mecanice	
Glicerină, %	Umiditate, %	Rezistență în direcție longitudinală, kg/mm ²	Alungire, %
7,7	12,5	6,19	13,4
10,5	13,4	5,71	16,4
13,0	13,6	4,01	23,4
21,9	13,9	2,93	33,4
37,8	17,7	1,65	45,4
45,9	18,5	1,15	57,6

Uscarea peliculelor se realizează pe cilindrii uscători, încălziți cu apă fierbinte la o temperatură de cel mult 75 °C, pentru a împiedica volatilizarea parțială a glicerinei. Cilindrii de uscare obișnuit se împart, după regimul de temperatură, în patru zone :

- prima zonă, în care se îndepărtează cantitatea maximă de umiditate, se menține la 70—75 °C ;
- în cea de a doua zonă se menține la 50—55 °C ;
- în cea de a treia, la 40—45 °C ;
- în zona a patra cilindrii nu se încălzesc, ci are loc răcirea peliculelor.

Peliculele intră în uscător cu o cantitate de apă de 300—350% din greutatea peliculei și ies cu 7—8%.

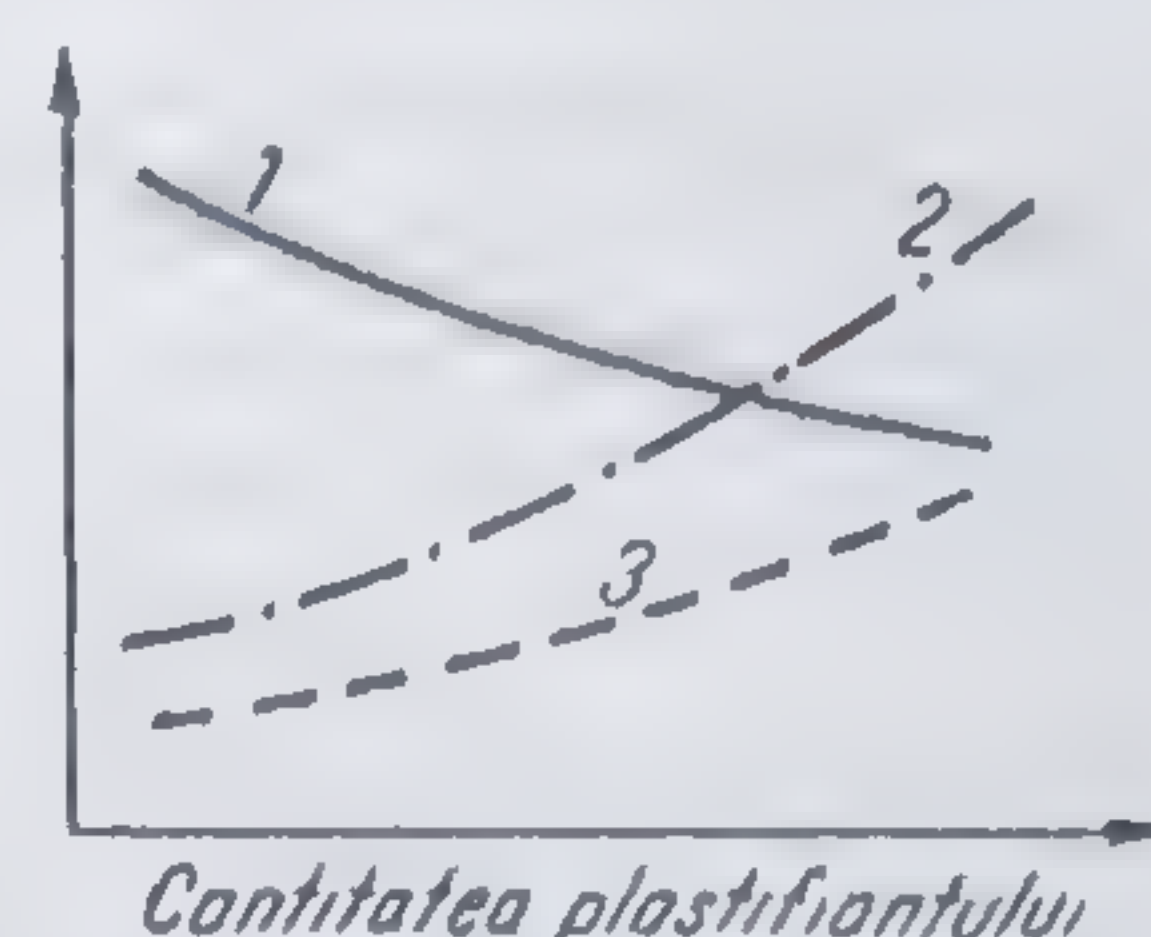


Fig. XV.3. Influența plastifiantilor asupra proprietăților mecanice ale peliculelor de viscoză :
1 — rezistența la rupere; 2 — număr de duble îndoituri; 3 — alungirea.

În procesul de formare, finisare și uscare, pelicula de celuloză se contractă, se scurtează. Mărimea contractiei depinde în mare măsură de compoziția viscozei, de gradul ei de maturație și de condițiile de coagulare, în special de compoziția și temperatura băii, de finețea peliculei etc.

La compoziția viscozei și a băii indicată anterior fabricînd un celofan cu o greutate de 35 g/m^2 , la o filieră de 2,4 m lungime a fantei, pelicula are o contracție de 44,6% [493]. Rezultă că în partea udă a mașinii contracția este de 34,7%, iar în cursul uscării de 99%.

La ieșirea din uscător, pelicula se înfășoară pe un sul de carton îmbrăcat pe un baston de lemn sau pe o bobină de lemn, cu lungimea de 1—1,3 m, pusă în mișcare de rotație printr-un dispozitiv de fricțiune de la axul principal al mașinii. Se înfășoară astfel un rulou de 60 kg, adică la o greutate a celofanului de 35 g/m^2 și o lățime de 1,25 m, circa 1 500 m de celofan.

În tabelul XV.3 sînt cuprinse datele cu privire la succesiunea și condițiile de efectuare a fiecărei operații, la fabricarea peliculelor de viscoză. După uscare, urmează tăierea și apoi sortarea celofanului în funcție de aspectul exterior, în trei categorii.

TABELUL XV.3

Succesiunea și condițiile de efectuare a operațiilor de finisare, la fabricarea peliculelor de viscoză

Nr. cuvei	Operația	Parcursul peliculelor în cuvă, m	Temperatura, °C	Materialul pentru căptușit cuva
1	Formarea peliculei	14	35—45	Fier cauciucat
2		14	35—45	Fier cauciucat
3		14	30—35	Fier cauciucat
4	Spălare	14	35—40	Fier cauciucat
5		14	35—40	Ebonită
6	Desuflurare	14	80—90	Fier
7		14	80—90	Fier
8	Spălare	14	60	Fier
9	Albirea	14	25—30	Ebonită
10	Spălare	7	15—30	Ebonită
11	Acidularea	14	20—25	Ebonită
12	Spălare	14	20—25	Ebonită
13		14	20—25	Ebonită
14		14	20—25	Ebonită
15		14	20—25	Ebonită
16		14	20—25	Ebonită
17		14	20—25	Ebonită
18	Plastifierea	7	25—30	Ebonită
19	Uscarea		70—45	Ebonită

XV.4. Pelicule de viscoză rezistente față de apă

În scopul lărgirii domeniilor de utilizare a peliculelor tip viscoză, cât și pentru înlăturarea posibilităților de deformare a lor într-o atmosferă umedă, s-au făcut încercări de hidrofobizare a suprafeței. Metodele folosite pot fi diferite, dar mai eficace s-a dovedit aceea a lăcuirii peliculei, care constă în aplicarea pe suprafața ei a unui strat subțire 0,001—0,0015 mm dintr-o combinație hidrofobă macromoleculară.

Pentru lăcuire se pot folosi soluțiile diferiților esteri ai celulozei, sau ai polimerilor sintetici hidrofobi: acetat de polivinil, siliconi etc. care pot adera perfect la pelicula de hidrat-celuloză.

Pelicula menținută într-o atmosferă cu umiditate mărită (80%) este trecută printr-o baie care conține soluția polimerului hidrofob (3—6%) și apoi la uscare, printr-un turn vertical, în care se aspiră de sus în jos aer încălzit. Aerul care conține vapori de solvent este trimis la recuperare. Îndepărtarea totală a solventului din pelicule are loc în uscător. Prin lăcuire greutatea peliculelor crește cu 6—10%. Hidrofobizarea celofanului cu siliconi prezintă un interes deosebit.

XVI. Stația de acid

Schema obișnuită a stației de acizi și circulația băii de filaj se pot urmări în fig. XVI.1. Baia de filaj încălzită, cu concentrația determinată în acid sulfuric și sulfiți, intră în albiile mașinilor de filaj, unde se produc coagularea viscozei și regenerarea hidratului de celuloză sub formă de fire fără sfârșit.

Drept rezultat al proceselor fizico-chimice, care au loc în cursul filării, compoziția băii utilizate se schimbă, diluându-se cu apa care vine din viscoză, plus apa formată în urma neutralizării hidroxidului de sodiu din viscoză de către acidul sulfuric din baia de filaj.

Prin urmare, concentrația acidului sulfuric scade, și cantitatea totală de sulfat de sodiu din baie crește. Procentul celorlalți sulfati și al acidului sulfuric scade datorită antrenării lor de fibra proaspăt filată, cu care pleacă o cantitate considerabilă de baie de filaj. În plus, ca rezultat al descompunerii xantogenatului de celuloză și a compușilor secundari cu sulfură, se formează hidrogen sulfurat, sulfură de carbon, bioxid de sulf și sulf, care impurifică mult baia utilizată a cărei temperatură scade cu 2—3 °C.

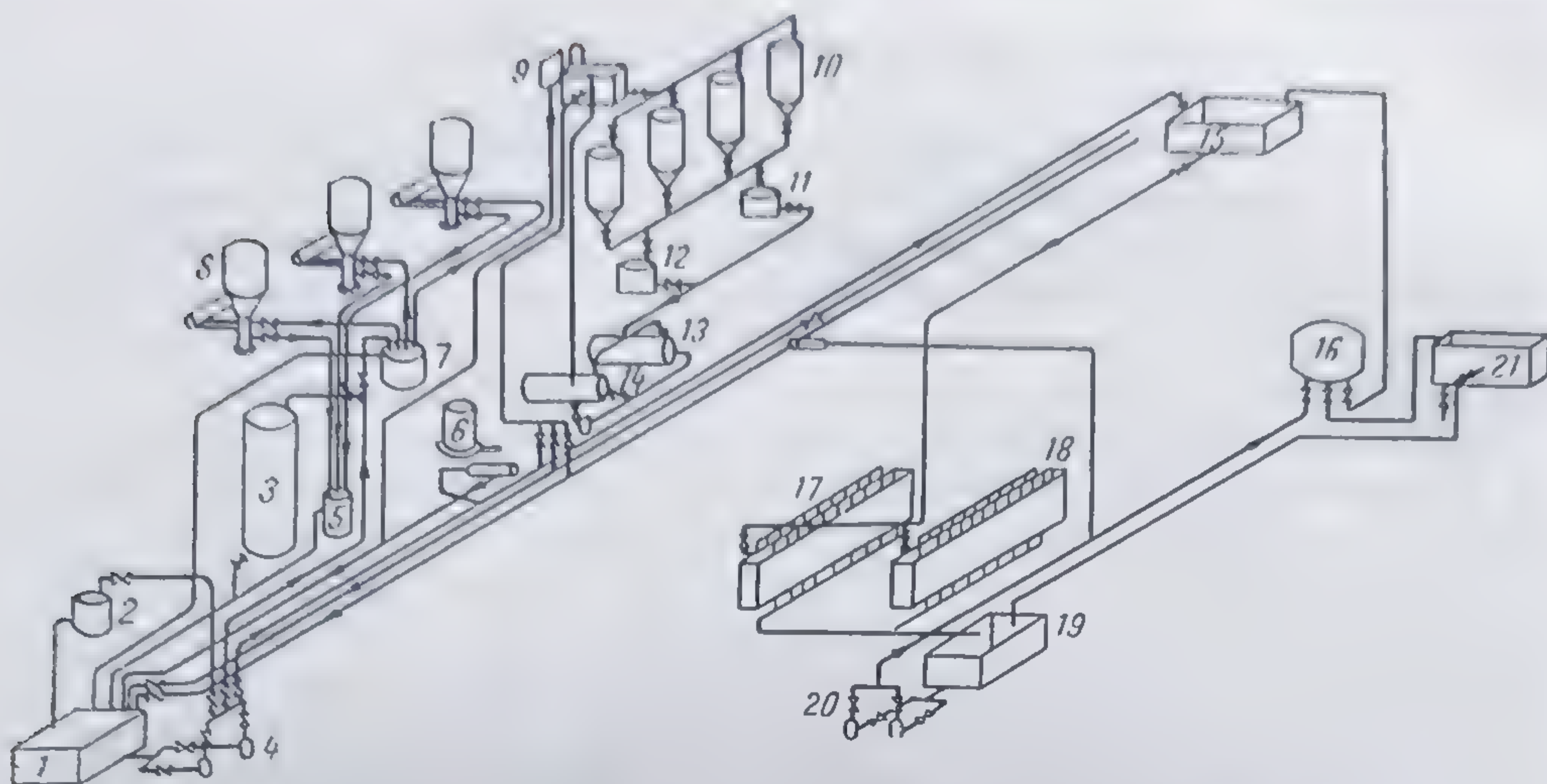


Fig. XVI.1. Schema circulației soluției în stația de acid :

1 — vas colector; 2, 3 — bazine de depunere; 4 — pompe; 5 — vas barometric; 6 — dozator pentru sulfat de zinc; 7 — vas de repartitie a băii; 8 — evaporatoare cu vacuum; 9 — schimbător de căldură; 10 — cristalizatoare; 11, 12 — filtre cu vacuum; 13, 14 — vase cu vacuum; 15 — rezervor pentru încălzirea și repartizarea băii la mașini; 16 — filtru de presiune; 17, 18 — mașini de filat; 19 — vas receptor; 20 — pompe; 21 — vas pentru depunerea rezidurilor.

Compoziția băii de filat se reglează în rezervoarele de recepție (fig. XVI.2) sau în jgheaburi prin care baia din mașinile de filat ajunge în aceste rezervoare.

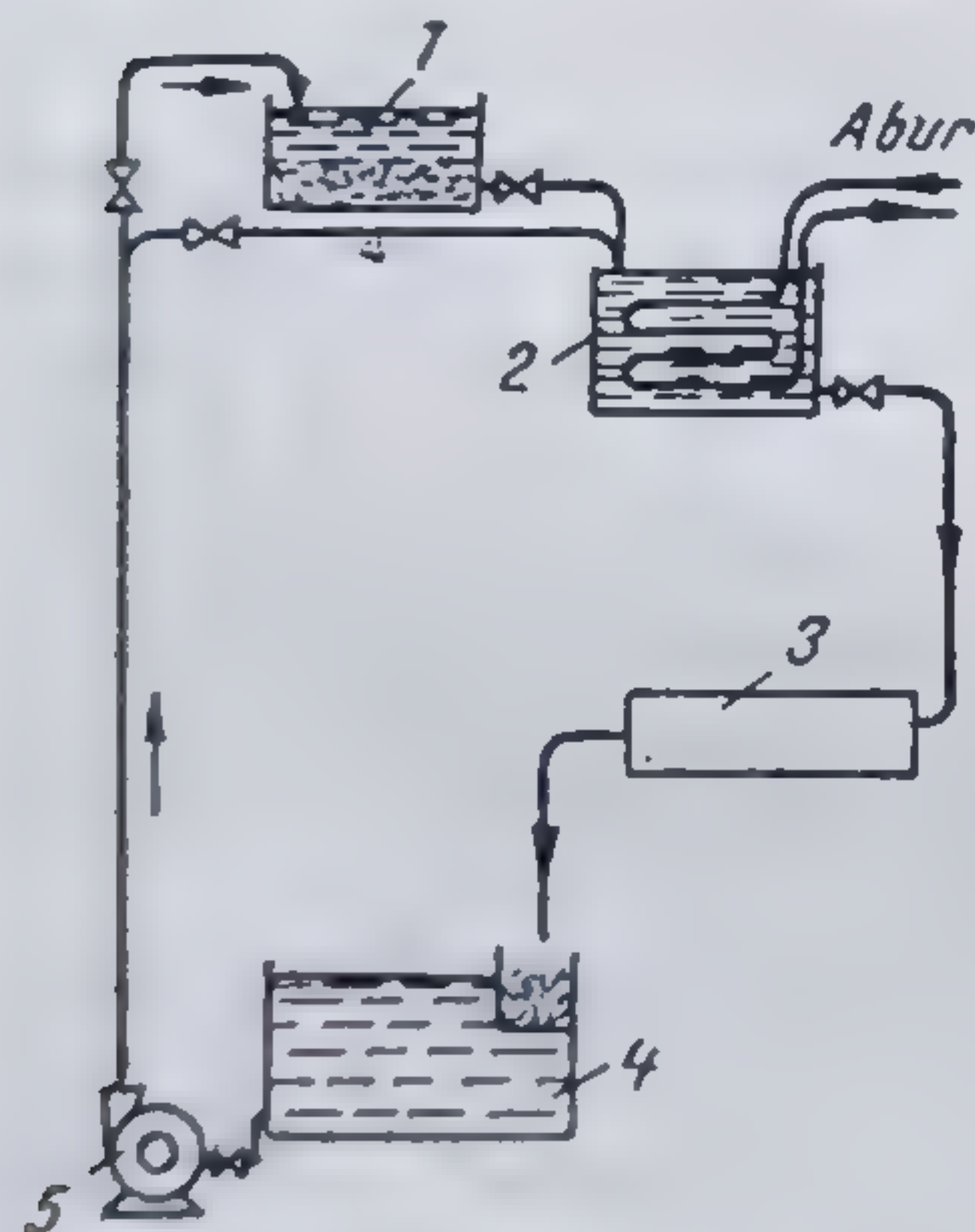


Fig. XVI.2. Schema circulației băii de filat în instalația de acid :

1 — filtru; 2 — bazin compensator de presiune; 3 — mașina de filat; 4 — bazinul de recepție; 5 — pompe.

Baia uzată, impurificată cu sulf, cu scame de Seegras, se filtrează printr-un filtru de cuarț la presiune normală, sau mai bine sub presiune, pe fund perforat, instalat la $1/3$ din înălțimea cazanului, se pune un strat de cuarț mărunțit cu granulație variată.

Primul strat de 300—400 mm grosime conține granule mari de 15—20 mm; stratul al doilea de 100 mm este format din granule cu diametrul de 5—6 mm, iar cel de al treilea, tot de 100 mm grosime, conține granule de circa 3 mm. Peste ele se așază stratul propriu-zis de filtrare, gros de 500—600 mm și granule de 1—1,5 mm, în care se găsesc montate țevi pentru aer comprimat, folosit la spălarea filtrului. Viteza de filtrare este $4\text{--}5\text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$ suprafață, în timp ce la filtrarea sub presiune viteza este de $10\text{--}12\text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$.

Cuarțul se spală după 12—18 ore de lucru cu soluție filtrată, trecută în sens invers.

La filtrarea sub presiune baia este transversată din colectoarele inferioare de filtre, cu ajutorul unor pompe rezistente la acizi, apoi intră în preîncălzitor, unde se încălzește la temperatura necesară și de aici este trecută, cu ajutorul pompelor prin rezervoare monostatice la mașinile de filat. Rezervoarele monostatice ($1\text{--}2\text{ m}^3$), care se instalează deasupra nivelului mașinilor de filat, sînt regulate de presiune a băii care intră în mașini. O schemă simplificată a circulației băii de filat, în stația de acid, se poate urmări în fig. XVI.2.

Baia care iese din mașina de filat trece prin curgere liberă în bazinele de recepție, în care se trimit din vasele de dozare substanțele necesare înprospătării băii. De aici cu ajutorul unor pompe centrifuge, baia este transportată la filtrele cu cuarț, se filtrează, trece prin schimbătorul de căldură și revine prin cada de presiune sau prin rezervorul monostatic în mașina de filat.

Înălțimea clădirii stației de acid, în fabricile moderne, este de 12—15 m. În circuit se află o cantitate de soluție care asigură funcționarea mașinilor de filat în timp de o oră, deci în decurs de 24 de ore baia se schimbă de 24 de ori. Pentru o fabrică de fibre viscoză cu o producție de 25 000 kg fibre în 24 de ore, volumul băii în circulație este de circa 900 000 l [493].

O problemă importantă este alegerea materialelor de construcție a stației de acid, care să reziste acțiunii băii de filaj. De obicei se folosesc plafoane cu bitum și asfalt. Conductele, bazinele și jgheburile pentru baie se confecționează din plumb, din oțel cauciucat sau din mase plastice (policlorură de vinil sau poliizobutilenă).

XVI.1. Regenerarea băii de filare

Pentru a rezulta mai clar importanța procesului de regenerare a băii de filat, în scăderea consumului specific de acid și săruri redăm, după Z. A. Rogovin, câteva date cu privire la bilanțul fiecărui component al băii de filare.

Datele se referă la o fabrică de mătase viscoză, prin procedeul centrifugal, cu o producție de 12 000 kg în 24 de ore. Calculele au fost făcute pentru o viscoză care conține 8% celuloză și 6,4% hidroxid de sodiu (tabelul XVI.1).

Consumul specific de sulfat de sodiu este de 0,6 kg pentru 1 kg fibră iar consumul specific de sulfat de zinc este de 0,2 kg pentru 1 kg mătase.

Din cele de mai sus rezultă că pentru fiecare kilogram de fibră obținută trebuie să fie îndepărtate din baie circa 5,3 kg apă. Dacă această

TABELUL XVI.1

I. Consumul zilnic (24 ore) de apă în bala de filat, în kg

Plusul de apă	kg/kg fibră	Total în 24 de ore, kg	Pierderea de apă	kg/kg fibră	Total în 24 de ore, kg
Apă introdusă cu viscoză	9,440	113 280	Apă antrenată de fir	1,69	20 280
Apă de la neutralizarea hidroxidului de sodiu	0,330	3 910	Apă pierdută prin stropire și prin scurgeri din baie	1,099	13 188
Apă introdusă la adăugarea diferitelor substanțe	0,217	2 604	Apă evaporată	1,85	22 200
Total	9,987	119 844	Total Creșterea	4,639	55 668 64 176

II. Consumul zilnic (24 de ore) de acid sulfuric, în kg

Consumul zilnic	kg/kg fibră	Total în 24 de ore, %
Pentru neutralizarea hidroxidului de sodiu	0,894	10,728
Pierderi în fibră din cauza antrenării de baie	0,146	1 752
Pierderi prin stropire și scurgeri	0,174	2 088
Pierderi în surplusul de baie aruncat la canal	0,720	8 640
Total	1,934	23 208

Prin urmare, consumul specific de acid sulfuric, fără regenerare, este de 1,93 kg de acid 100% pentru 1 kg fibre

III. Consumul zilnic de sulfat de sodiu, în kg

Consumul zilnic	kg/kg fibră	Total în 24 ore, %
Plusul format Prin neutralizarea hidroxidului de sodiu din viscoză	1,300	15 000
Pierderi Prin antrenarea de către fibre	0,456	5 472
Prin stropire și scurgeri	0,336	4 020
Pierderi în surplusul de baie aruncat la canal	1,100	13 200
Total	1,891	22 692

Pierderi $22\,692 - 15\,000 = 7\,092$ kg

cantitate de apă nu se îndepărtează, și o parte din baie se scurge la canal, se pierde pentru fiecare kilogram de fibră :

- 0,72 kg acid sulfuric ;
- 1,1 kg sulfat de sodiu ;
- 0,07 kg sulfat de zinc.

Dacă regenerarea băii de filat nu se execută la fabrica de mătase viscoză, atunci la o fabrică cu o producție de 25 000 kg trebuie aruncați în 24 ore circa 200 000 l de baie, ceea ce ar impurifica cursurile de apă. Prin regenerarea băii se scade cu 25—30% consumul specific de substanțe chimice.

Regenerarea băii de filat se poate realiza în două moduri :

1. regenerarea parțială ;
2. regenerarea completă.

La regenerarea parțială, se îndepărtează din baie numai o parte din apa care provine din viscoză. Cantitatea de apă evaporată la regenerarea parțială este determinată de necesitatea de a păstra o concentrație de sulfat de sodiu, necesară formării fibrei. La regenerarea parțială, excesul de sulfat de sodiu se scurge la canal împreună cu ceilalți componenți ai băii de filat și, prin urmare, se pierde o parte din chimicale.

În tabelul XVI.2 sînt cuprinse consumurile specifice ale componenților băii de filat în cazul regenerării complete, parțiale și în lipsa acestei operații.

TABELUL XVI.2

Consumurile specifice ale componenților băii de filat

Chimicalele	Unitatea de măsură	Fără regenerare	Cu regenerare parțială	Cu regenerare completă
Acid sulfuric 92,5 %	kg/kg fibră	1,93	1,6—1,7	1,3—1,4
Sulfat de zinc 52 %	kg/kg fibră	0,20—0,25	0,1—0,15	0,5—0,2
Sulfat de sodiu 98 %	kg/kg fibră	0,60—0,70	0	0
Excesul de baie eliminată la canal	l/kg fibră	8	2,5—3,5	0
Excesul de apă îndepărtat prin regenerare	l/kg fibră	—	2,5—3,0	5—6
Cantitatea de sulfat de sodiu de 98% obținută	kg/kg fibră	—	—	0,5—0,6

La regenerarea parțială, pentru a menține concentrația sulfatului de sodiu, trebuie evaport 50—60% din cantitatea totală a excesului de apă, iar restul se scurge la canal. În uzinele moderne de fibre de viscoză se recomandă regenerarea completă.

Pentru regenerarea băii de filat s-au propus diferite metode. Evaporarea excesului de apă, necesară atât regenerării complete cât și regenerării parțiale, se realizează :

- prin suflare de aer fierbinte sau de gaze, prin baia pulverizată, în prealabil încălzită ;
- prin evaporarea în aparate cu vid.

Separarea excesului de sulfat de sodiu din baia evaporată, se realizează prin cristalizare dintr-o soluție saturată și odată cu el pleacă și o cantitate oarecare de apă din soluție, deoarece se separă cu 10 molecule de apă ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Metoda cea mai eficace de regenerare a băii de filat este electroliza sulfatului de sodiu, în mediu acid, din care rezultă acid sulfuric și hidroxid de sodiu în cantități echivalente care pot fi reintroduse în circuitul de fabricație.

Din reacția hidroxidului de sodiu cu acid sulfuric, în procesul de filare a viscozei, se formează din nou sulfat de sodiu, care prin electroliză duce iarăși la NaOH și H_2SO_4 , realizându-se în felul acesta un ciclu închis al acestor două substanțe chimice, consumul reducându-se numai la înlocuirea pierderilor absolut inevitabile.

Dezavantajul principal al acestei metode, care a fost propusă în urmă cu 35 de ani de cercetătorii sovietici, constă în consumuri mari de energie electrică, respectiv randament scăzut al electrolizei sulfatului de sodiu (în comparație cu electroliza clorurei de sodiu).

În încercările făcute la electroliza sulfatului de sodiu, se obține la anod o soluție care conține 17% acid sulfuric și 15% sulfat de sodiu, care poate fi utilizată direct ca adaos la baia de filat. La catod se obține o soluție cu 8—10% hidroxid de sodiu și 10—15% sulfat de sodiu, care se evaporă pentru a se concentra la 50% hidroxid de sodiu și apoi soluția concentrată de hidroxid de sodiu se separă prin decantare de sulfatul de sodiu cristalizat.

XVI.2. Evaporarea băii de filare

Evaporarea băii de filare se realizează prin :

— suflare de aer în coloanele de evaporare de construcție simplă, (în U.R.S.S. o astfel de coloană este cea construită de Gladkov) și deservire ușoară. Consumul de abur este de 1,8—2 kg pentru 1 kg apă evaporată, iar cantitatea de aer consumată este de 6—6,5 m³ ;

— evaporarea cu vid ; această metodă prezintă, față de prima, avantajul creșterii productivității aparatului prin funcționare cu vid, scăderii consumului de abur și posibilității de a reduce mult temperatura de fierbere a apei, care aduce după sine micșorarea gradului de coroziune a materialului, din care este construit aparatul de evaporare.

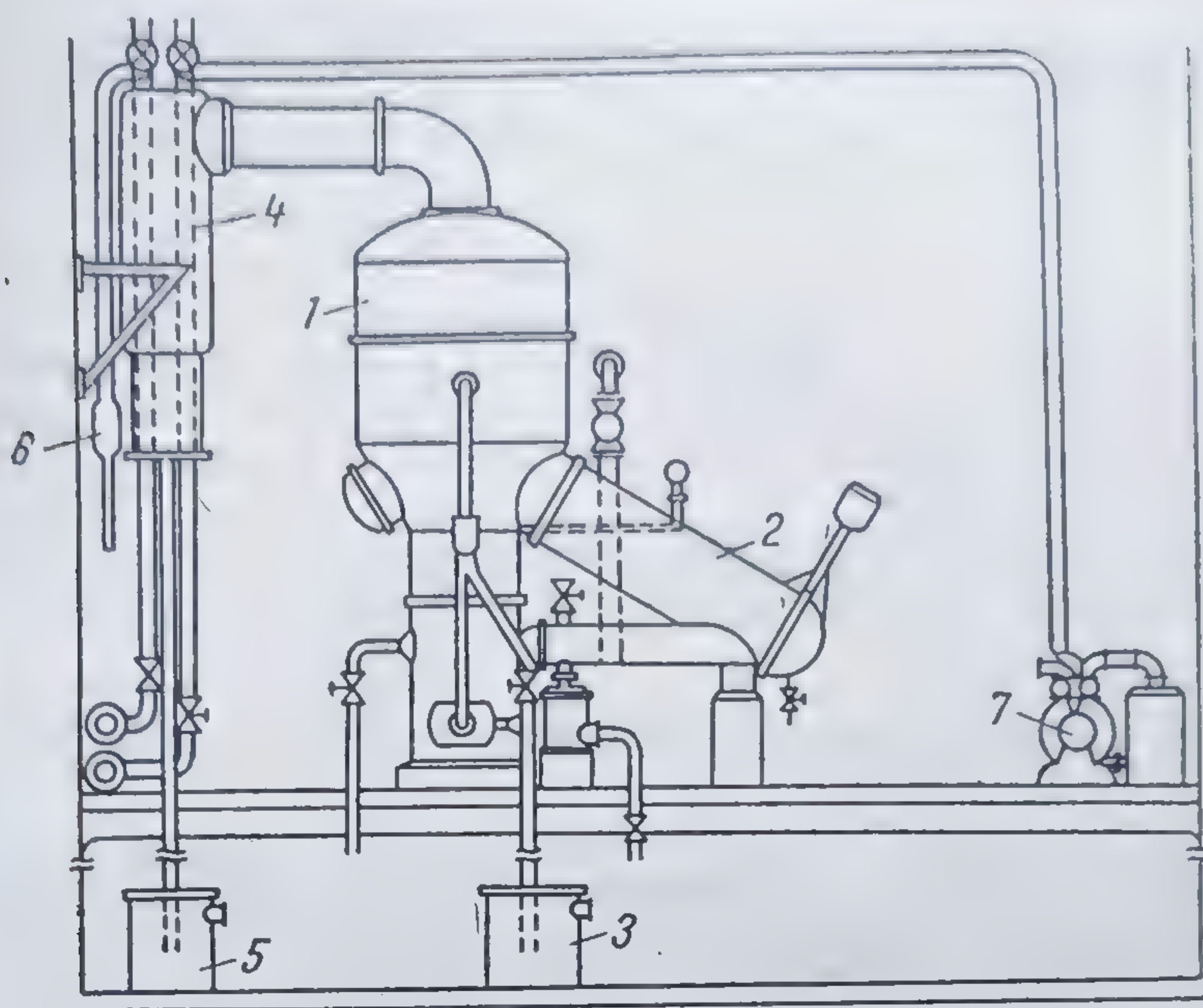


Fig. XVI.3. Evaporator cu vacuum cu preîncălzitor tubular înclinat :

1 — aparat de evaporare; 2 — preîncălzitor; 3 — vas barometric al evaporatorului; 4 — condensator; 5 — vas barometric al evaporatorului; 6 — vas pentru captarea acidului; 7 — pompa de vid.

Instalațiile de evaporare în vid, cu preîncălzitoare tubulare, montate înclinat (fig. XVI.3), sînt cele mai folosite, datorită consumului mic de abur, volumului lor redus și productivității înalte [494].

Baia de filat intră continuu în preîncălzitorul 2, în care sînt așezate o serie de țevi de oțel plumbuite, între care pătrunde abur saturat de joasă presiune, care încălzește baia pînă la 50—60 °C.

Baia încălzită trece în partea superioară a evaporatorului 1 în care se menține un vid de 650—680 mm. În aceste condiții baia de filat fierbe la 49—52 °C (față de 106 °C la presiune normală). Vaporii de apă intră printr-o conductă cu diametrul mare în condensatorul 4, aparat de același tip ca și preîncălzitoarele. Apa de răcire curge prin țevile care se află înăuntrul mantalei, iar vaporii de apă (aburul secundar) circulă prin spațiile dintre țevi, se condensează, iar de aci prin vasul barometric, se scurge la canal.

Baia evaporată se colectează în partea inferioară a evaporatorului 1 și printr-un preaplin intră prin țeava barometrică în vasul 3, de unde trece în bazinele de colectare ale stației de acid.

Pentru captarea picăturilor de acid, antrenate de vaporii de apă, se instalează după condensator, pe conducta de vid, un vas de captare a picăturilor de acid 6, care este o conductă lărgită. Datorită reducerii bruște a vitezei de circulație a gazelor, în locul unde țeava se lărgeste, picăturile de lichid se scurg pe fund și prin închiderea hidraulică trec în țeava barometrică și în vasul 5. Aparatul cu vid este plumbuit în mod omogen. În acest sistem, consumul de abur pentru evaporarea unui kilogram de apă este de 1,2—1,6 kg. Funcție de productivitatea aparatului se evaporă pe oră 600—2 000 kg apă. La regenerarea parțială, concentrația acidului în baie, după evaporarea în aparatul cu vid se ridică de la 115—120 la 150—160 g/l.

La toate metodele de evaporare, transparența băii crește mult. Sulfur aflat în baie se aglomerează prin încălzire și astfel se filtrează ușor.

XVI.3. Cristalizarea sulfatului de sodiu din baia de filare

În cazul regenerării totale a băii de filat, se procedează la cristalizarea sulfatului de sodiu, la o temperatură joasă, în aparatele uzuale, folosite la cristalizarea sărurilor în diferitele ramuri ale industriei chimice.

Cristalizatorul de tip cilindric este o cuvă căptușită cu plumb, sau cu alt material rezistent la acizi, în care trimite baia răcită în prealabil la 15—18 °C. În cuvă se rotesc trei cilindri orizontali răciți în saramură. Baia, venind în contact cu suprafața cilindrilor, se răcește și cristalele de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, se depun pe cilindri de pe care se detașează cu ajutorul unui mecanism special.

În timp de o oră, lichidul se răcește la 7—8 °C și pe fundul cuvei se separă o cantitate suplimentară de sulfat. Productivitatea unei astfel de instalații este de 1 200 kg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ pe metru patrat de suprafață de răcire a cilindrilor. Consumul de frig este de circa 250 frigorii pentru 1 kg sulfat de sodiu, temperatura inițială a saramurei fiind de 12 °C.

Baia cu cristale de sare Glauber ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) se trece pe un filtru cu vid, unde se separă și soluția se trimite la stația de acid.

Baia de filat mai poate fi răcită prin îndepărtarea căldurii și evaporarea lichidului la un vid înaintat. Instalația constă din cristalizoare prin care baia circulă continuu. În primul cristalizor baia intră cu temperatura de 40—45 °C. Datorită vidului produs printr-o trompă cu abur, baia se evaporă și temperatura scade până la 16 °C, în al doilea cristalizor, tot datorită vidului, temperatura scade până la 10 °C.

În diferitele camere ale cristalizorului temperatura se menține la nivelul indicat în tabelul XVI.3.

Cristalele precipitate din soluție se separă pe filtru cu vid, de tip deschis. Sarea Glauber obținută se încarcă într-un cazan cu amestecător

prevăzut cu manta de abur. Prin încălzire la 60 °C, cristalele pierd apa de cristalizare și sarea Glauber trece în sulfat de sodiu anhidru. Această operație durează 1,5—2 ore. Sulfatul de sodiu se centrifughează și trece la împachetat. El conține 0,2—0,5% acid sulfuric și are umiditatea de 2—10%.

Sulfatul acesta se poate folosi în diferite ramuri industriale în special la fabricarea sticlei.

TABELUL XVI.3

Temperatura băii de filat în diferitele camere ale cristalizorului

Nr. camerei	Temperatura băii de filat, °C		Temperatura spațiului de vapori, °C	Presiunea, mm col. mercur
	la intrare	la ieșire		
1	45	27	24	22
2	27	20	17	14,4
3	20	17,5	14,5	12,4
4	17,5	17	14	12
5	17	16	13	11,1
6	16	14,5	11,5	10
7	14,5	12,5	9,5	8,7
8	12,5	11,5	8,5	8,1
9	11,5	10,5	7,5	7,8
10	10,5	10,0	7	7,4

XVII. Metode pentru îndepărtarea substanțelor vătămătoare în industria viscozei

Din reacțiile dintre acidul sulfuric și componenții viscozei rezultă cantități mari de sulfură de carbon și hidrogen sulfurat (substanțe toxice). Este de reținut că la un combinat de fibre tip viscoză care produce 50 000 kg fibre în 24 de ore, dacă gazele nu se captează se vor degaja zilnic în atmosferă circa 10 000—12 000 kg sulfură de carbon și 2 000—4 000 kg hidrogen sulfurat.

Sistemul de ventilație centralizată, folosit în prezent în industria mătăsii viscoză, face să se primenească pentru fiecare filieră 1—2 m³ de aer pe minut. Deci consumul de aer pentru ventilația secției de filat este de 600—1 500 m³ pentru 1 kg fibră, ceea ce necesită un consum foarte mare de energie electrică, care reprezintă circa 25—30% din consumul total.

La fel de mare este și consumul de abur pentru ventilație. În general, în secție aerul se menține la o temperatură de 24 °C și 70—80% umiditate, în timpul iernii el trebuie încălzit. Consumul de abur pentru ventilația secțiilor de filat este de circa 60% din consumul total de abur la o fabrică de fibre viscoză.

Pentru micșorarea toxicității în industria de viscoză se impune rezolvarea următoarelor probleme :

— evitarea sau reducerea gradului de viciere a atmosferei în secțiile producătoare, adică filat și secțiile textile de finisare ;

— evitarea degajării de gaze în spațiul înconjurător.

Reducerea degajării de gaze vătămătoare în secțiile productive, s-a făcut prin următoarele metode :

- reducerea cantității de sulfură de carbon la xantogenare ;
- adăugarea de oxidanți în viscoză ;
- filarea fără acid ;
- prepararea unui derivat al xantogenatului de celuloză stabil.

Prima metodă este legată, cum s-a văzut, la xantogenare, de scăderea temperaturii de dizolvare a xantogenatului și de utilizarea de viscoză mai matură. De exemplu, scăzând temperatura de dizolvare sub 5 °C și întrebuintând o viscoză cu maturitatea de 6—7 cm³ clorură de amoniu, consumul de sulfură de carbon poate fi redus cu 25—40% și astfel se reduce proporțional cantitatea de sulfură de carbon și hidrogen sulfurat degajată din procesul de filare.

Introducerea oxidanților în viscoză se bazează pe faptul că sulfura de carbon și hidrogenul sulfurat, care iau naștere la intrarea viscozei în baia de filat, vor fi oxidate în acel moment și nu se vor degaja în secții. Realizarea metodei de filare fără acid pe cale industrială este una dintre sarcinile principale pentru rezolvarea problemei toxicității atmosferei în industria de viscoză.

Cercetările de laborator privind obținerea unui xantogenat de celuloză stabil prezintă de asemenea un interes deosebit.

Degajarea hidrogenului sulfurat și a sulfurii de carbon, în procesul de formare a mătăsii viscoză, în cazul filării centrifugale fără plastifianți, se pot urmări în tabelele XVII.1 și XVII.2.

Cantitatea de sulfură de carbon aflată pe fibră variază funcție de numărul total, de viteza de filare, de gradul de maturație al viscozei etc. În cazul plastifierii cu apă la 80—90 °C are loc o degajare suplimentară de sulfură de carbon și cantitatea acesteia rămasă în fibră scade.

Din tabelul XVII.2 reiese că, la obținerea fibrelor cord pe mașina centrifugală rămâne în firul care se scoate din centrifugă pînă la 4—5%

TABELUL XVII.1

Degajarea CS₂ și a H₂S la filarea centrifugală a mătăsii

Locul unde se degajează gazele	Sulfura de carbon		Hidrogen sulfurat	
	în kg la 100 kg mătase	în % din cantitatea intrată la filat	în kg la 100 kg fibre	în % din cantitatea intrată la filat
În baie	1,35	5,5	0,75	21,1
Deasupra băii (înaintea centrifugii)	3,50	13,5	2,50	70,4
În centrifugă	20,50	73,4	0,26	7,3
La staționarea colacului în secție	1,60	5,9	0,03	0,9
În vaporizator	0,38	1,6	0,01	0,3
Rămase în colac după vaporizare	0,02	0,1	—	—
Total	27,30	100,0	3,55	100,0

TABELUL XVII.2

Degajarea CS_2 și a H_2S la filarea mătăsii pe utilaj diferit

Locul de degajare a gazelor din fir	Mașina centrifugală				Proces continuu			
	Sulfură de carbon		Hidrogen sulfurat		Sulfură de carbon		Hidrogen sulfurat	
	kg/ 100 kg fibră	% din cantitatea intrată la filat	kg/ 100 kg fibre	% din cantitatea intrată la filat	kg/ 100 kg fibră	% din cantitatea intrată la filat	kg/ 100 kg fibră	% din cantitatea intrată la filat
În mașina de filat și deasupra băii	4,50	16,3	4,83	78,4	4,87	17,8	6,1	86,5
În baia de plastifiere	8,85	31,4	0,64	10,4	10,6	39,0	0,55	7,8
Pe mașinile de filat în colaci sau la rolele de spălat	10,50	37,2	0,68	11,0	11,6	42,5	0,41	5,8
Rămâne în fibre după mașina de filat	4,3	15,5	0,01	0,1	0,49	1,82	—	—

sulfură de carbon din greutatea fibrei, sulfură de carbon care se degajează în timpul cât colacii stau în secție, când sînt transportați la vaporizare etc. Pentru evitarea degajării de sulfură de carbon se recomandă o spălare suplimentară a firului în colaci cu apă fierbinte.

Pentru reducerea acțiunii vătămătoare a gazelor, în secțiile de filat, se cere :

— instalarea unui sistem puternic de absorbție și refulare în secțiile de filat ;

— capsularea mașinilor de filat și de finisat la care se degajează gaze ;

— la filarea centrifugală să nu se folosească absorbția centralizată, ci aerul să fie aspirat din centrifuga de filat.

Gazele evacuate din secția de filat impurifică atmosfera din jurul fabricii de fibre tip viscoză. Când se folosește o absorbție centralizată, aceste gaze au, după datele lui V. D. Kranzfeld și B. V. Safranov, compoziția din tabelul XVII.3.

TABELUL XVII.3

Compoziția gazelor evacuate din secția de filat

Modul de obținere a firului	Concentrația, mg/m ³	
	Sulfură de carbon	Hidrogen sulfurat
Mătase de pe bobine	150—200	40—50
Mătase din centrifugă	150—200	—
Fibre cord de pe mașini cu proces continuu :		
— absorbția din partea de filat	48—50	27—30
— absorbția din partea de finisare	500	13
— absorbția de pe rolele de uscare	8	—
Fibre cord de pe mașini centrifugale	200—300	—

Pentru întreprinderi mari, din cauza concentrației ridicate de gaze nocive în aer, se interzice construirea de locuințe la o distanță mai mică decât 1—2 km de fabrică.

Acest lucru face necesară elaborarea măsurilor pentru purificarea aerului din împrejurimile fabricilor, măsuri care se referă la micșorarea cantității totale de gaze evacuate, oxidarea gazelor, captarea gazelor evacuate și reducerea concentrației gazelor prin mărirea suprafeței pe care sînt distribuite. Toate aceste măsuri de purificare a aerului și micșorării toxicității sînt în curs de experimentare și rezultatele vor stabili care dintre ele este mai eficace.

XVIII. Tehnologia fabricării mătăsii acetat

Fibrele de acetat de celuloză ocupă locul al doilea ca importanță printre fibrele artificiale celulozice, datorită neinflamabilității, stabilității lor la lumină și proprietăților mecanice satisfăcătoare. Spre deosebire de celelalte fibre artificiale celulozice, care în final sînt celuloză regenerată — din punct de vedere al compoziției chimice — fibrele acetat sînt acetilceluloză [495]. Fabricarea acetilcelulozei pe scară industrială a început în timpul primului război mondial, în scopuri militare, și a crescut în anii următori (tabelul XVIII.1), ulterior au fost utilizate capacități mari pentru producerea acetilcelulozei întrebuințate pentru obținerea foliilor, lacurilor, a firelor și fibrelor din acetatceluloză [496].

TABELUL XVIII.1

Producția mondială de fibre acetat (mii tone)

Fibre	1929	1940	1945	1950	1956	1960	1963	1965
Acetat	19,9	106,0	175,0	267,7	211,0	240,0	296,0	366,4
Fibre chimice total	199,1	1 130,0	617,0	1 664,4	2 694,0	3 317,0	4 404,0	373,0
Procentul fibrelor acetat	10,0	9,4	20,3	16,1	7,8	7,3	6,7	6,6

XVIII.1. Producerea acetilcelulozei

Materia primă o constituie lintersul de bumbac sau celuloza super alfa. Lintersul de bumbac este supus unui proces de curățire chimică, care constă în tratarea fibrei cu o soluție de alcalii la temperatură ridicată, de obicei sub presiune, și albirea fibrei cu soluții de hipoclorit, peroxid de sodiu sau cu alți oxidanți. Prin fierbere se produce o distrugere aproape completă a peretelui primar al fibrei, care este mai puțin reactiv. În același timp se îndepărtează cea mai mare parte din incruste (grăsimi,

ceruri, substanțe pectice) și se produce o oxidare a celulozei, o scurtare a lanțului macromolecular.

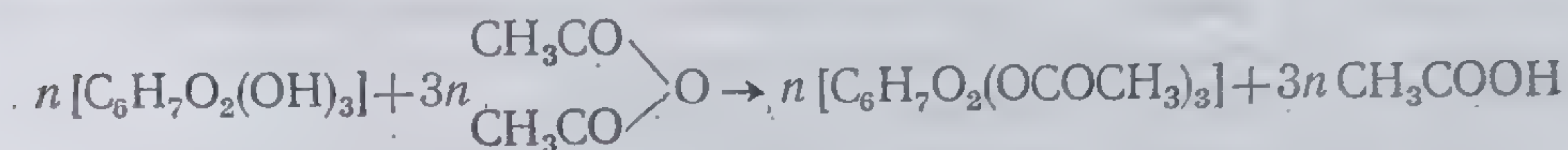
După fierbere are loc albirea pentru îndepărtarea colorației cenușii și a impurităților. Concomitent se produce și o scădere suplimentară a gradului de polimerizare a celulozei. Obținerea de bumbac cu un anumit grad de polimerizare se realizează prin modificarea parametrilor, atât la fierbere, cât și la albire. Amestecul de acetilare se compune din: agenți de esterificare, catalizatori și solvenți sau diluant.

Agenții de esterificare folosiți sînt anhidrida acetică, clorura de acetyl sau cetena. Acetilarea celulozei se prezintă ca o reacție clasică de esterificare a unui polialcool cu un acid:



al cărui echilibru este deplasat în mod convenabil prin adăugarea în mediul de reacție a unui agent deshidratant. Pentru a obține rapid la temperaturi relativ joase, un grad de acetilare ridicat, se întrebuintează anhidrida acetică cu un catalizator și se lucrează în prezența unui diluant sau unui agent de umflare, care ușurează reacția.

În cazul folosirii anhidridei acetice drept agent de esterificare, reacția decurge în felul următor:

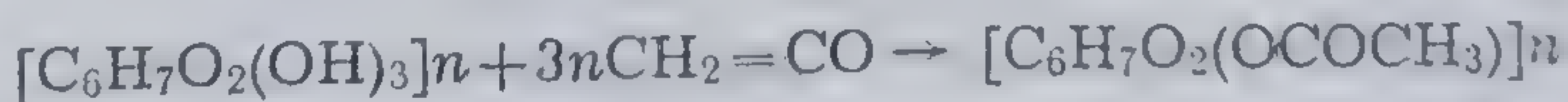


Folosind clorura de acetyl, reacția de acetilare se poate reprezenta prin ecuația:



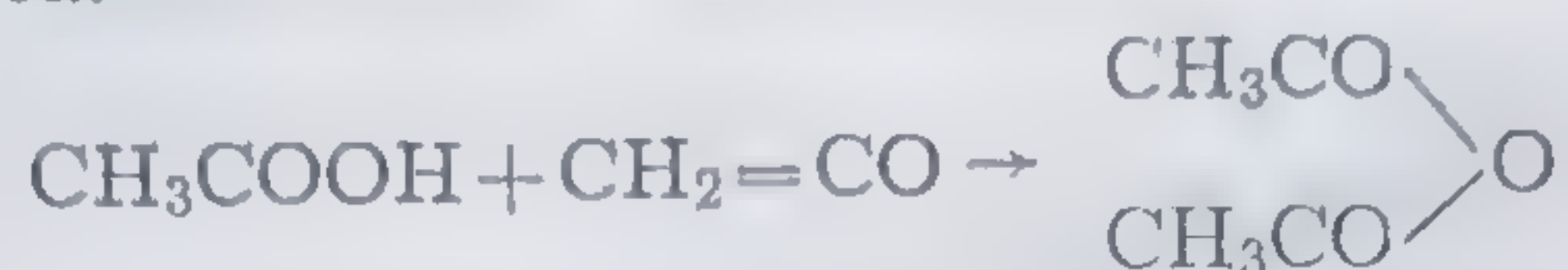
Acidul clorhidric pus în libertate este legat cu alcalii sau piridină. Metoda nu prezintă interes practic, din cauza randamentului scăzut (75%), duratei mari de acetilare (4—8 zile la 20 °C), și degradării intense a acetilcelulozei formate. Viteza de acetilare este puternic influențată de natura mediului de reacție.

Cetena, prezintă oarecare perspective pentru că, prin acțiunea asupra celulozei ea este adăunată la grupele alcoolice cu formare de acetilceluloză.



Reacția are loc prin trecerea cetenei gazoase printr-o suspensie de celuloză în benzen sau în alți solvenți.

Mai practică pare a fi metoda de acetilare a celulozei cu cetenă în prezența acidului acetic. Cetena reacționează cu acidul acetic cu formare de anhidridă acetică.



În practica industrială principalul agent utilizat în acetilarea celulozei este anhidrida acetică. Din reacție se pune în libertate acid acetic care constituie dizolvantul acetilcelulozei formate.

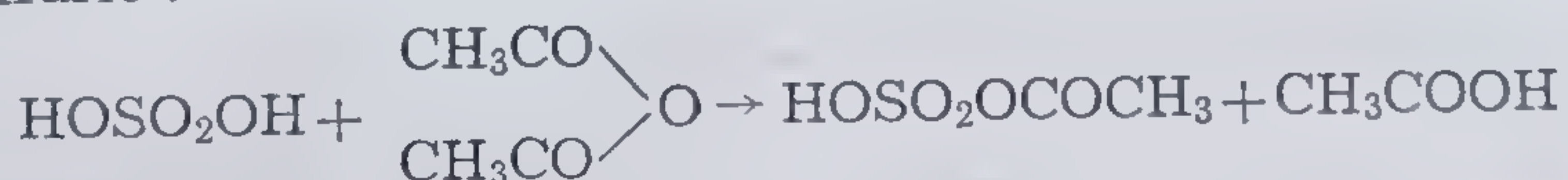
Catalizatori. Drept catalizatori ai procesului de acetilare se folosesc : acid sulfuric, acid percloric și clorură de zinc.

Dintre toți catalizatorii, utilizarea cea mai largă o are acidul sulfuric, folosindu-se în procent de 1—2% în raport cu greutatea amestecului de acetilare, sau 2—15% din greutatea celulozei. Poate fi întrebuințat pentru acetilare atât în mediu eterogen cât și în mediu omogen. Folosirea H_2SO_4 prezintă și o serie de inconveniente și anume :

— posibilitatea formării în procesul de esterificare a unei mici cantități de celuloză puțin solubilă. Acest lucru impune efectuarea unui proces special de stabilizare a acetilcelulozei.

— prezența acidului sulfuric în amestecul de acetilare determină posibilitatea degradării și acetolizei în cursul procesului de acetilare. Procesele respective decurg cu atât mai intens cu cât temperatura este mai ridicată, cu cât durata reacției este mai mare și cu cât conținutul în acid sulfuric al amestecului de acetilare este mai mare.

Mecanismul acțiunii acidului sulfuric în procesul de acetilare nu a fost încă lămurit. S-a emis ipoteza că la acetilarea celulozei cu anhidridă acetică în prezența H_2SO_4 , se formează ca produs intermediar acidul acetil sulfuric :



Acest acid este instabil și se descompune prin reacția cu celuloza :



Spre deosebire de acidul sulfuric, acidul percloric HClO_4 , folosit drept catalizator, nu formează esteri cu celuloza. Este un catalizator activ folosindu-se 0,5—1% din greutatea celulozei. La începutul acetilării aproape întreaga cantitate de acid percloric este fixată la celuloză în stare de compus de adiție. La sfârșitul procesului, o cantitate mică de acid percloric rămâne sub formă de ester percloric, în timp ce majoritatea se găsește în stare liberă în baie.

Clorura de zinc (ZnCl_2) este un catalizator mult mai puțin activ. Pentru acetilarea celulozei în decurs de 4—8 ore trebuie folosită clorură

de zinc în proporție de 80—100% față de celuloză, fapt care determină necesitatea de recuperare ulterioară.

Un avantaj al ZnCl_2 este degradarea mai redusă a acetilcelulozei formate, ceea ce face posibilă esterificarea la temperatură mai ridicată (50—70 °C), deci se pot acetila particule mult mai mari.

Al doilea avantaj al ZnCl_2 este lipsa unor produse secundare care scad stabilitatea acetilcelulozei obținute. Acest rezultat poate fi atins și când se folosește acidul percloric.

În ce privește problema mecanismului de acțiune a clorurii de zinc în procesul de acetilare, există date conform cărora clorura de zinc formează cu acidul acetic un complex $(\text{ZnCl}_2\text{OCOCH}_3)\text{H}$. Ținând seama de consumul mare de clorură de zinc necesară la acetilare și dificultățile recuperării se poate trage concluzia că în condiții industriale folosirea ZnCl_2 nu este indicată.

Drept catalizatori se pot întrebuința și alți compuși chimici, de exemplu clorura de sulfuril (SO_2Cl_2) și acidul fluorhidric.

Dizolvantul sau diluantul. Natura componentului al treilea al amestecului de acetilare este determinată de condițiile în care are loc procesul de esterificare. Adăugarea unui solvent — la acetilarea în mediu omogen — sau a unui diluant — la acetilarea în mediu eterogen este necesară, pentru asigurarea hidromodulului băii de acetilare.

În cazul în care agentul introdus dizolvă triacetilceluloza, reacția de acetilare începută în mediu eterogen se termină în mediu omogen. Dacă agentul adăugat nu dizolvă acetilceluloza, reacția de esterificare se începe și se termină în mediu eterogen. Pentru dizolvarea acetilcelulozei se utilizează frecvent acidul acetic, clorura de metilen și dicloretanilul.

La acetilarea în mediu eterogen se folosește de obicei, ca diluant benzenul sau toluenul.

XVIII.2. Regulile procesului de acetilare a celulozei

Față de regulile generale care sînt caracteristice sintezelor tuturor tipurilor de esteri ai celulozei, obținerea acetatilor de celuloză este caracterizată de un număr de aspecte speciale :

1 — nu se poate obține acetilceluloza cu grad ridicat de substituție sub acțiunea acidului acetic. Se utilizează, prin urmare, alți agenți de esterificare : clorură de acetyl, anhidridă acetică și cetena.

2 — reacția de esterificare cu anhidridă acetică este ireversibilă, prin urmare, este imposibil să se regleze gradul de esterificare în procesul de acetilare așa cum se face de exemplu la nitrare. Ca rezultat al acetilării se obține triacetat de celuloză. În scopul obținerii acetilcelulozei solubile în acetonă, se obține inițial triacetatul de celuloză și ulterior o parte din grupele acetyl se saponifică în mediu omogen.

3 — acetilarea celulozei începe întotdeauna în mediu eterogen și în final, funcție de compoziția amestecului de acetilare, avem un mediu omogen sau eterogen.

4 — de un interes considerabil este acetilarea celulozei cu cetenă, deoarece se obține în cantități mari ca produs intermediar în sinteza acidului acetic din acetonă. Metoda de fabricare a fibrei acetat prin acetilarea fibrelor de viscoză cu vapori de anhidridă acetică, folosită recent de cercetătorii japonezi, prezintă un interes deosebit.

XVIII.2.1. *Acetilarea în mediu eterogen*

Acastă metodă este utilizată numai pentru producerea triacetatului de celuloză, ordinea operațiilor fiind următoarea :

- Activarea celulozei ;
- Acetilarea ;
- Presarea — filtrarea — regenerarea acidului acetic ;
- Spălarea cu diluant ;
- Îndepărtarea diluantului ;
- Spălarea cu apă ;
- Presare — filtrare ;
- Uscare.

În prezent din triacetatul de celuloză se fabrică numai o cantitate mică de fibre, folosindu-se ca amestec de acetilare 40—45% anhidridă acetică, 15—25% acid acetic, aproximativ 35% diluant (benzen, toluen sau tetraclorură de carbon) și catalizator (acid percloric, 0,5—1% din greutatea celulozei). Raportul de flotă folosit este de 15—20. După acetilare, amestecul epuizat este separat de triacetatul de celuloză prin centrifugare și diluantul este recuperat. Durata esterificării este considerabil mai mică decât acetilarea pe șarje în mediu omogen, ajungând 2—3 ore. Triacetatul de celuloză este spălat cu apă, presat și uscat.

XVIII.2.2. *Acetilarea în mediu omogen*

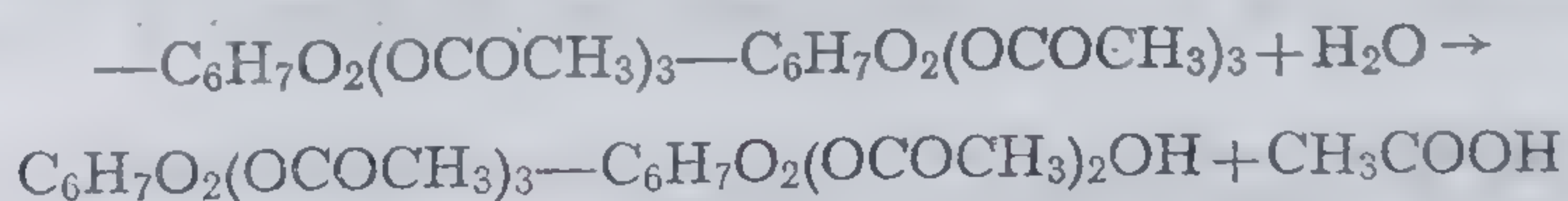
Ordinea operațiilor în procesul tehnologic de obținere pe cale industrială a acetilcelulozei prin esterificarea în mediu omogen este următoarea :

- Activarea celulozei ;
- Acetilarea ;
- Saponificarea parțială ;
- Precipitarea acetilcelulozei — regenerarea acidului acetic ;
- Spălarea ;
- Presarea sau filtrarea ;
- Uscarea.

La esterificarea în mediul omogen, se utilizează ca solvent al triacetatului de celuloză clorura de metilen. Acidul acetic singur, face imposibilă acetilarea celulozei, producând supraîncălziri locale care conduc la degradarea celulozei și apoi a acetilcelulozei rezultate. Utilizarea clorurii de metilen drept component principal al amestecului de solvenți (amestecul conține acid acetic folosit la activarea celulozei și cel produs în acetilare) conduce la o creștere considerabilă a volumului aparatului și acesta se poate încălzi cu pînă la 3 tone de celuloză. Această comportare se datorește faptului că punctul de fierbere a clorurii de metilen este de 41 °C și nu există supraîncălziri în diferite zone; excesul de căldură fiind preluat de clorura de metilen, care se evaporă și apoi se condensează într-un condensator cu reflux. Durata acetilării este de 8—10 ore, iar acetilarea se efectuează în aparate cu acțiune discontinuă, confecționate din oțel inoxidabil, prevăzute cu un agitator puternic și manta de răcire. Cantitatea de anhidridă acetică în amestecul de acetilare este aproximativ 300%, în timp ce aceea a solventului este de 500—600% din greutatea celulozei. Cantitatea de acid sulfuric catalizator este de 1—10% din greutatea celulozei. Cantitatea totală a amestecului de acetilare depășește pe cea a celulozei în greutate cu un factor de 8—9. Acetilarea se efectuează la temperatură de pînă la 40—45 °C.

Acetilarea celulozei într-un mediu omogen poate fi efectuată nu numai prin procedeul discontinuu, ci și prin cel continuu. Au fost propuse pentru ultima metodă un număr de variante care au avantaje economice și tehnologice; unele dintre acestea au găsit în ultimii ani aplicație practică.

Așa cum reiese din schema prezentată, succesiunea operațiilor depinde de faptul dacă produsul final de reacție este triacetatul de celuloză sau acetilceluloza solubilă în acetonă (parțial saponificată). În obținerea triacetatului de celuloză completarea acetilării este urmată de precipitare, spălare și uscare. La fabricarea acetatului de celuloză parțial saponificat este esențial să se efectueze saponificarea parțială a triacetatului de celuloză care are loc în prezența apei și a unui catalizator:



În aceste condiții are loc simultan saponificarea esterilor sulfat instabili ai celulozei.

Conținutul mai mare de apă în amestecul de saponificare conduce la o reacție mai rapidă dar mai puțin uniformă. Cantitatea de apă din soluția de acetilceluloză în amestecul de acetilare în timpul saponificării nu trebuie să depășească 15%. Acidul sulfuric în cantitate de 15% din greutatea inițială a celulozei se utilizează drept catalizator al reacției de saponificare. Durata saponificării depinde de conținutul cerut de acid acetic combinat în acetilceluloză și de temperatură. La 40—45 °C durată

saponificării pentru a obține o acetilceluloză solubilă în acetonă este de 8—10 ore. Saponificarea poate fi efectuată discontinuu într-o singură unitate și continuu, în mod obișnuit în diferite unități.

După saponificare, acetilceluloza este precipitată din soluție cu ajutorul apei sau acidului acetic diluat. Concentrația acidului acetic după precipitare este de 30—40%. Concentrații mai mici ale acidului acetic în soluție după precipitare conduc la un conținut crescut de fracții cu greutate moleculară scăzută în produsul final și la dificultăți în regenerarea acidului acetic. Acidul acetic este regenerat prin extracție cu ajutorul diferiților reactivi în special acetat de etil cu care formează un amestec azeotrop.

După extracția completă, acest reactiv este distilat și utilizat în ciclul următor de extracție, în timp ce acidul acetic este distilat în vid. Acidul acetic concentrat este reutilizat în obținerea acetilcelulozei sau a anhidridei acetice.

Celuloza precipitată este spălată în contracurent cu apă, presată și uscată. Aceste operații se efectuează discontinuu (centrifuge, uscătoare sub vid), și aparate continue (centrifuge cu funcționare continuă, sau presă cu role, uscătoare tunel etc.).

XVIII.3. Proprietățile principale ale acetilcelulozei

XVIII.3.1. Masa moleculară

Gradul de polimerizare al macromoleculelor de acetilceluloză utilizate în obținerea de fibre este în mod obișnuit 250—300. O creștere suplimentară a gradului de polimerizare până la o limită dată crește rezistența la întindere a fibrelor care rezultă precum și rezistența lor la purtare și la deformare multiplă. O oarecare creștere suplimentară a gradului de polimerizare este prin urmare foarte bună dacă nu ținem seama de dificultățile de preparare și de viscozitatea ridicată a soluțiilor de filare.

XVIII.3.2. Gradul de esterificare

Așa cum s-a arătat la fabricarea fibrelor se folosesc două tipuri de acetilceluloză care diferă prin gradul lor de esterificare. La acetilceluloza solubilă în acetonă, pentru fiecare 100 de unități elementare 230—250 grupe hidroxil din 300 posibile sînt substituite prin grupe acetil; aceasta corespunde la un conținut de acid acetic legat de 53,5—56%. În triacetilceluloza dizolvată în clorură de metilen și alcool, fiecare 100 de unități elementare conțin 290—295 de grupe acetil (conținut de acid acetic combinat 61,5—62,5%).

O schimbare în gradul optim de substituție modifică solubilitatea acetilcelulozei și crește viscozitatea soluțiilor de filare conducând astfel la dificultăți în filtrarea soluțiilor și la formarea fibrelor.

XVIII.3.3. Omogenitatea chimică și fizică

Aceste proprietăți ale acetilcelulozei nu se determină în mod obișnuit în practica industrială (cu excepția conținutului de fracțiuni cu greutate moleculară scăzută) datorită complexității și duratei analizelor; totuși, ele exercită o influență decisivă asupra proprietăților soluțiilor, formării și calității fibrelor.

Proprietățile soluțiilor de acetilceluloză cu valori medii egale ale numărului de grupe acetyl diferă adesea foarte mult, depinzând de distribuția uniformă a grupelor acetyl și hidroxil. Este natural ca omogenitatea chimică să fie de o importanță deosebită pentru celuloza incomplet esterificată.

Eterogenitatea chimică este determinată prin dizolvarea fracționată sau precipitarea acetilcelulozei în solvenți care dizolvă acetilceluloza cu valori scăzute ale gradului de substituție (alcoolul etilic la temperaturi mari) sau cu valori mari (clorura de metilen).

Eterogenitatea fizică este determinată prin precipitarea fracționată sau dizolvarea cu ajutorul reactivilor a căror acțiune de dizolvare se modifică în funcție de masa moleculară a acetilcelulozei.

Prezența fracțiilor cu greutate scăzută (cu grad de polimerizare sub 100—120) produce dificultăți particulare în obținerea fibrei și înrăutățește calitatea ei. Conținutul acestor fracțiuni nu trebuie să depășească 5%. Această fracție se determină în acetilceluloza parțial saponificată prin dizolvarea ei într-un amestec de acetonă (55%) — apă (45%) la temperatura camerei.

XVIII.3.4. Proprietățile soluțiilor de filare

Proprietățile soluțiilor concentrate de acetilceluloză depind într-un grad considerabil de masa moleculară, gradul de esterificare și de omogenitatea lor chimică și fizică. Acești indicatori afectează solubilitatea acetilcelulozei și viscozitatea soluțiilor ei.

XVIII.3.5. Stabilitatea termică

Descompunerea acetilcelulozei la temperaturi mari depinde de prezența în acetilceluloză a unor cantități mici de esteri sulfurici care se saponifică la temperaturi mai mari. Acidul sulfuric eliberat în saponifi-

carea acestor esteri produce descompunerea acetilcelulozei și conduce la înnegrirea ei. Înnegrirea acetilcelulozei se produce la temperaturi de peste 210 °C.

Aciditatea mare are un efect nefavorabil care se manifestă în coroziunea pipelor și aparaturii, introducerea sărurilor de fier în soluții precum și într-un conținut mare de cenușă în acetilceluloză care, dacă se datorește sărurilor sau hidroxizilor metalelor bivalente, crește viscozitatea soluțiilor concentrate de acetilceluloză.

XVIII.4. Fabricarea firelor de mătase acetat

Stadiile principale ale procesului tehnologic de producere a firului acetat sint: prepararea soluției de filare, filarea, răsucirea și rebobinarea firului.

XVIII.4.1. Prepararea soluției de filare

În scopul realizării proprietăților uniforme la soluțiile de filare și la fibrele obținute, acetilceluloza din diferite șarje se amestecă înainte de a fi dizolvată.

În practică, solventul utilizat în producerea filamentelor este un amestec de clorură de metilen cu alcool etilic (9 : 1) pentru obținerea celor triacetat sau un amestec de acetonă și apă (96 : 4) sau acetonă și alcool etilic (85 : 15) pentru cele din acetilceluloză parțial saponificată. Utilizarea amestecului acetonă—apă simplifică procesul și permite să se obțină soluții de filare mai puțin vâscoase (cînd se folosește acetilceluloză care conține 54—55% acid acetic combinat). Prezența unui al doilea component în amestecul de solvenți scade viscozitatea soluțiilor de filare ale acetilcelulozei.

Concentrația acetilcelulozei parțial saponificate în soluțiile de filare este 24—25%, în timp ce concentrația triacetilcelulozei destinată procedeelor în stare uscată este de 26—34%.

Acetilceluloza se dizolvă în aparate verticale sau orizontale (dizolvoare) cu agitatoare cu palete sau elice și mantale de încălzire. Durata dizolvării în aparate discontinue nu depășește 8 ore. Soluția de filtrare este purificată de impuritățile mecanice și particulele de gel prin filtrare de trei, patru ori. Materialele cele mai larg folosite pentru filtrare sint bumbacul precum și tipuri speciale de hîrtie. După filtrare, aerul trebuie îndepărtat cu grijă din soluție. Dacă se previne intrarea aerului în timpul preparării soluției de filare, durata dezaerării se reduce. De exemplu, într-un număr de instalații soluția este alimentată continuu în vase intermediare și separată continuu pentru filare. Cînd se efectuează o dezaerare specială durata operației nu depășește 6—8 ore.

De notat că, spre deosebire de soluțiile de viscoză și cupreamoniacale cele de acetilceluloză sînt stabile, adică rămîn practic neschimbate în timp. Prin urmare, durata preparării soluțiilor de filare și tratamentul termic (în soluție sau la filtrare) nu modifică proprietățile lor.

XVIII.4.2. Filarea firului acetat

În principiu se poate produce fir de acetat de celuloză din topitură sau din soluție. Metoda producerii fibrei acetat din topitură, deși nu necesită un timp prea lung pentru prepararea soluției de filare și regenerarea solventilor, nu a depășit pînă acum stadiul cercetărilor de laborator [497]. De altfel topirea acetilcelulozei este însoțită de degradarea ei termică și deci pentru a diminua degradarea termică ar trebui utilizată acetilceluloza cu un punct de topire sub temperatura ei de descompunere și care să nu conțină urme de acid acetic liber.

Una din metodele de scădere a punctului de topire constă în adăugarea unor cantități mici de plastifianți cu greutate moleculară scăzută sau mare. Plastifierea chimică se poate de asemenea obține folosind copolimerii grefați ai acetilcelulozei sau esteri micști.

Firul continuu ar putea fi obținut din acetilceluloză, fie prin procedeul umed, fie prin cel uscat de filare. Totuși firul de acetat nu se produce practic decît prin procedeul uscat. S-a cercetat posibilitatea obținerii firelor din soluții de triacetilceluloză într-un amestec de clorură de metilen și alcool metilic, folosind o baie de precipitare cu alcool metilic la temperaturi joase ($-20 \rightarrow -25^\circ\text{C}$). Totuși metoda nu s-a aplicat încă industrial. La fabricarea firelor de acetat de celuloză se utilizează procedeul uscat, care prezintă avantaje economice considerabile, și anume: viteze de filare rapide, reducerea unui număr de operații tehnologice etc.

În procesul uscat, jeturi subțiri de soluție ieșite din filieră se transformă în fibre după evaporarea solventului, în timp ce se deplasează de sus în jos printr-un canal în care în contracurent se trimite aer cald. Firul rezultat este preluat de o bobină sau poate fi mai întîi răsucit.

Se folosesc diferite tipuri de mașini de filat cu circulația aerului și a fibrei în echi- sau contracurent sau combinat. La circulația în contracurent, viteza este de 500 m/s, iar înălțimea canalului de 3 m.

Regimul termic și viteza de filare depind de un număr de factori cum ar fi presiunea de vapori și punctul de fierbere al solventului, cantitatea și metoda de introducere a aerului și grosimea fibrei elementare. Astfel, în formarea fibrelor din soluții din acetilceluloză parțial saponificată în acetonă, aerul este alimentat pe la partea inferioară a canalului la temperatura de $80-85^\circ$, aceasta ducînd la separarea rapidă a solventului rezidual din fir. Deoarece căldura este utilizată în evaporarea acetonei, temperatura aerului degajat la partea superioară a mașinii se reduce la $60-65^\circ\text{C}$. Concentrația vaporilor de solvent în amestecul de gaz-aer

De notat că, spre deosebire de soluțiile de viscoză și cuproamoniacele cele de acetilceluloză sînt stabile, adică rămîn practic neschimbate în timp. Prin urmare, durata preparării soluțiilor de filare și tratamentul termic (în soluție sau la filtrare) nu modifică proprietățile lor.

XVIII.4.2. Filarea firului acetat

În principiu se poate produce fir de acetat de celuloză din topitură sau din soluție. Metoda producerii fibrei acetat din topitură, deși nu necesită un timp prea lung pentru prepararea soluției de filare și regenerarea solventilor, nu a depășit pînă acum stadiul cercetărilor de laborator [497]. De altfel topirea acetilcelulozei este însoțită de degradarea ei termică și deci pentru a diminua degradarea termică ar trebui utilizată acetilceluloza cu un punct de topire sub temperatura ei de descompunere și care să nu conțină urme de acid acetic liber.

Una din metodele de scădere a punctului de topire constă în adăugarea unor cantități mici de plastifianți cu greutate moleculară scăzută sau mare. Plastifierea chimică se poate de asemenea obține folosind copolimerii grefați ai acetilcelulozei sau esteri micști.

Firul continuu ar putea fi obținut din acetilceluloză, fie prin procedeul umed, fie prin cel uscat de filare. Totuși firul de acetat nu se produce practic decît prin procedeul uscat. S-a cercetat posibilitatea obținerii firelor din soluții de triacetilceluloză într-un amestec de clorură de metilen și alcool metilic, folosind o baie de precipitare cu alcool metilic la temperaturi joase (-20 — -25 °C). Totuși metoda nu s-a aplicat încă industrial. La fabricarea firelor de acetat de celuloză se utilizează procedeul uscat, care prezintă avantaje economice considerabile, și anume: viteze de filare rapide, reducerea unui număr de operații tehnologice etc.

În procesul uscat, jeturi subțiri de soluție ieșite din filieră se transformă în fibre după evaporarea solventului, în timp ce se deplasează de sus în jos printr-un canal în care în contracurent se trimite aer cald. Firul rezultat este preluat de o bobină sau poate fi mai întîi răsucit.

Se folosesc diferite tipuri de mașini de filat cu circulația aerului și a fibrei în echi- sau contracurent sau combinat. La circulația în contracurent, viteza este de 500 m/s, iar înălțimea canalului de 3 m.

Regimul termic și viteza de filare depind de un număr de factori cum ar fi presiunea de vapori și punctul de fierbere al solventului, cantitatea și metoda de introducere a aerului și grosimea fibrei elementare. Astfel, în formarea fibrelor din soluții din acetilceluloză parțial saponificată în acetonă, aerul este alimentat pe la partea inferioară a canalului la temperatura de 80—85°, aceasta ducînd la separarea rapidă a solventului rezidual din fir. Deoarece căldura este utilizată în evaporarea acetonei, temperatura aerului degajat la partea superioară a mașinii se reduce la 60—65 °C. Concentrația vaporilor de solvent în amestecul de gaz-aer

evacuat din canal este mai scăzută decât limita inferioară la care devine explozibilă (pentru acetonă această limită inferioară este 62 mg/l).

În filarea fibrei triacetat prin procedeul uscat temperatura amestecului de gaz— aer este mai scăzută.

Viteza de filare a firului prin procesul uscat și în particular a celui de acetat este mare — 400 pînă la 600 m/min.

Regenerarea solventului în fabricarea firelor acetat se realizează prin adsorbția amestecului gaz-aer pe cărbune și distilarea amestecului apă-solvent care se formează după desorbție în coloane de fracționare.

XVIII.4.3. *Tratarea firului acetat*

Pentru a ușura operațiile textile fibrele sînt uleiate. Suprafața tratată a fibrei este mai puțin electrizabilă, are un coeficient mai mic de frecare și este mai compactă.

De regulă firul acetat este produs cu o răsucire mică, care nu depășește 80 tors/m.

XVIII.5. *Producerea fibrelor scurte acetat*

Fibrele acetat se obțin atît prin procedeul uscat cît și prin cel umed (din triacetat de celuloză) și prin acetilarea fibrelor de viscoză.

XVIII.5.1. *Filarea fibrelor scurte prin procedeul uscat*

Obținerea fibrelor scurte se poate realiza pe aceleași mașini utilizate pentru firul textil, viteza de filare fiind puțin redusă și numărul orificiilor filierei fiind mai mare de 5—10 ori comparativ cu numărul orificiilor filierelor întrebuintate la obținerea firelor. Șuvițele fibrilare de la fiecare loc de filare sînt uleiate, colectate într-un singur cablu, ondulate prin încrețire mecanică și tăiate la o lungime dată, funcție de lungimea fibrelor naturale de lînă sau bumbac.

XVIII.5.2. *Producerea fibrelor scurte prin procedeul umed*

În ultimul timp, se aplică pe scară largă obținerea fibrelor scurte prin procedeul umed, utilizînd ca solvenți clorura de metilen sau acidul acetic și utilizînd filiere cu un număr de 10 000 orificii, și chiar mai mare. Astfel, fibra Arnel 60, care prezintă unele avantaje comparative cu fibra acetat primar, produsă prin procedeul uscat [499] este obținută

în SUA prin procedeul umed, coagulînd soluția de triacetat de celuloză în clorură de metilen.

Soluțiile de triacetilceluloză obținute după acetilarea în mediu omogen pot fi utilizate direct pentru obținerea fibrelor scurte prin procedeul umed. Pentru a preveni o diminuare a masei moleculare și a gradului de esterificare a acetilcelulozei, soluția este stabilizată prin neutralizarea acidului mineral folosit drept catalizator, cu acetat de sodiu, uree sau altă bază organică. Înaintea filării soluția este supusă unei filtrări triple și dezaerării. După filare, fibra este întinsă cu 20—40%, clătită, încrețită, tăiată și uscată. Procesul de obținere a fibrei direct din soluția de acetilceluloză în amestecul de acetilare are avantaje economice considerabile, deoarece numărul de operații tehnologice este mult redus, nefiind necesară precipitarea, spălarea și uscarea în obținerea triacetatului de celuloză și nici destrămarea și dizolvarea triacetilcelulozei în obținerea fibrei acetat. Se utilizează o instalație de recuperare a solventului în loc de două. Consumul de solvent este redus considerabil.

Alegerea compoziției băii de precipitare în filare depinde de natura solventului utilizat în acetilare. Astfel, cînd solventul este clorura de metilen, se poate utiliza alcool în compoziția băii de precipitare, de exemplu, etilenglicolul [500] sau alcoolul izopropilic [501].

Cînd solventul utilizat este acidul acetic, baia de precipitare poate fi apă, sau mai bine o soluție apoasă de acid acetic [502]. Baia de precipitare poate conține și un amestec al unor săruri.

Producerea fibrelor scurte dintr-o soluție de acetilceluloză în mediu de acetilare conduce la fibre ale căror proprietăți nu sînt inferioare celor obținute prin filare uscată.

XVIII.6. Acetilarea fibrelor scurte tip viscoză

Această metodă este utilizată în Japonia pentru a obține așa-numita fibră Alon [503]. Fibrele de viscoză obținute din celuloză cu un conținut ridicat de α -celuloză și cu un grad mare de polimerizare se tratează cu o soluție apoasă de sare și se usucă. Sarea (obișnuit CH_3COONa) este un catalizator în acetilarea ulterioară [504, 505].

Acetilarea continuă se efectuează prin intermediul vaporilor anhidridei acetice la temperaturi ridicate (40—150 °C). Utilizarea unor astfel de temperaturi este posibilă datorită folosirii sărurilor drept catalizatori în locul acizilor minerali, ultimii producînd degradarea celulozei la temperaturi ridicate. După acetilare, fibra conține 50—52% acid acetic combinat. Fibra este apoi spălată cu apă, albită, uleiată și uscată. Avantajele tehnologice și economice ale acestei metode de obținere a fibrelor scurte acetat sînt importante [506, 507].

XVIII.7. Proprietățile fibrelor acetat

XVIII.7.1. Rezistența la rupere

Fibrele triacetat și acetat obținute prin procedeul uscat au aproape aceeași rezistență în stare uscată (1,2—1,6 g/den). Cauzele care duc la o rezistență scăzută sînt: uniformitatea insuficientă a structurii, orientarea insuficientă a macromoleculelor și gradul de polimerizare scăzut al acetilcelulozei în fibrele acetat. Rezistența fibrei Arnel 60 care are o structură mai uniformă și un grad puțin mai mare de orientare macromoleculară este 2,0—2,2 g/den.

Scăderea rezistenței prin umezirea fibrei acetat depinde de gradul de esterificare al acetilcelulozei. Astfel, pentru fibra de acetilceluloză parțial saponificată scăderea de rezistență în stare umedă este aproximativ 40%. Scăderea rezistenței fibrei acetat (inclusiv Arnel 60) este aproximativ 20%.

XVIII.7.2. Alungirea

Fibrele acetat de toate tipurile (exceptînd fibrele special tratate) au o alungire la rupere de 22—30% în stare uscată și 28—38% în stare umedă. Partea elastică a alungirii este aproximativ de două ori mai mare ca aceea a fibrei de viscoză. Aceasta este de o semnificație considerabilă pentru domeniile de aplicație ale fibrelor acetat.

Modulul de elasticitate al fibrelor triacetat și acetat este 325 kg/mm² comparativ cu 186 kg/mm² pentru fibra de viscoză Arnel 60 are un modul de elasticitate mai mare — 570 kg/mm².

XVIII.7.3. Absorbția umidității, spălarea produselor

Absorbția umidității de către fibrele acetat (la $\varphi=65\%$) ajunge la aproximativ 6—7%. În cazul fibrei triacetat cantitatea de apă absorbită pentru aceeași umiditate a aerului este aproximativ 4,5% înaintea tratamentului termic, și se reduce după tratament datorită creșterii cristalinității la 3—3,5%.

Datorită umflării scăzute a fibrelor acetat în apă, uscarea produselor fabricate din ele este mai scurtă de 3—5 ori față de aceea a acelor fabricate din fibre de viscoză. Fibrele acetat (în special cele triacetat) se contractă foarte puțin la spălarea în apă caldă.

Fibrele acetat și produsele sînt stabile la spălare, se usucă rapid și nu necesită în mod obișnuit călcarea. Un mare avantaj al fibrei triacetat constă în faptul că își mențin rezistența lor după spălări repetate [508].

XVIII.7.4. *Stabilitatea la abraziune și deformare multiplă*

Fibrele acetat uscate au o stabilitate scăzută la abraziune, aproape jumătate din aceea a fibrei de viscoză. Ele sînt mai puțin rezistente la deformarea multiplă decît cele de viscoză. Stabilitatea în stare umedă este de o mare importanță în condițiile actuale de utilizare (de ex. în timpul spălării). În ceea ce privește această proprietate, fibra triacetat depășește fibra obținută din acetatul de celuloză parțial saponificat, precum și pe cea de viscoză.

Fibrele Alon și Arnel 60 au o mai mare stabilitate la abraziune și o mai bună rezistență la deformarea multiplă față de alte tipuri de fibre acetat.

XVIII.7.5. *Rezistența la temperaturi ridicate și stabilitatea la lumină*

Fibra acetat termoplastică începe să se deformeze la peste 140—150 °C. Din acest motiv temperatura de călcare a fibrei din acetilceluloză parțial saponificată nu trebuie să depășească 115—120 °C. Temperatura de călcare a fibrei triacetat este 190°C și după tratament termic poate fi crescută la 220 °C. Fibra triacetat are o stabilitate termică ridicată. Astfel după 2—3 săptămîni de expunere la 130 °C, fibra triacetat tratată termic are 68% din rezistența ei inițială în timp ce bumbacul are 38, iar naylonul numai 20% [509]. Fibra acetat, în particular cea triacetat, are o stabilitate ridicată la lumină depășind în această privință naylonul, viscoza și bumbacul.

XVIII.7.6. *Densitatea*

Greutatea specifică a fibrelor acetat de diferite tipuri variază între 1,28 și 1,34 g/cm³ și este astfel mai mică ca aceea a fibrelor din viscoză (1,50—1,53).

XVIII.7.7. *Vopsirea fibrelor acetat*

În practică coloranții de dispersie sînt cei mai larg utilizați pentru vopsirea fibrelor acetat. Dificultățile întîlnite în vopsirea fibrelor acetat cu coloranții utilizați pentru fibrele celulozice se datorese umflării mai reduse a fibrelor acetat în apă, prezenței unor cantități mici de grupe

hidroxil libere și posibilității de saponificare a acetilcelulozei cînd se utilizează solvenți acizi sau alcalini, în particular la temperatură ridicată.

Majoritatea coloranților de dispersie sînt derivați azo sau de antra-chinonă. Aceștia nu se dizolvă în apă, dar pot fi dispersați în ea.

Fibra triacetat poate fi colorată la temperaturi mai mari (pînă la 110—115 °C) la un pH de pînă la 9,5. Colorarea fibrei triacetat în culori închise se efectuează sub presiune în prezența mordanților care produc umflarea fibrei.

În ultimii ani, o cantitate mare de fibre acetat se colorează în procesul de preparare a soluțiilor pentru filare. Această metodă are un număr de avantaje economice comparativ cu vopsirea în instalațiile de la finisare. Colorantul poate fi adăugat direct solventului (în obținerea de mătase colorată la o culoare dată, după o lungă perioadă de timp) sau în aparate speciale pentru a fi amestecat cu soluția de filare înaintea filării; ultima metodă face posibilă creșterea sortimentului de culori și schimbarea lor mai frecvent.

Fibra necolorată se produce mată cu adaos de TiO_2 (0,5—2% din greutatea acetilcelulozei).

XVIII.8. Utilizările fibrelor acetat

Principala utilizare a fibrelor acetat este în producerea bunurilor de larg consum [496]. Se confecționează din mătase acetat diferite produse: cămăși bărbătești, bluze și îmbrăcăminte de damă, lenjerie de corp, cravate, costume de baie, haine, costume de sport etc. După diferențele în proprietăți ale fibrelor acetat, fiecare din ele au domenii specifice de aplicație.

Fibrele scurte acetat se utilizează în amestec cu alte fibre. Prin amestecare cu fibră de viscoză se poate crește rezistența la șifonare a produselor. Utilizarea în amestec cu alte fibre face posibilă obținerea unor efecte de culoare datorită colorării diferite. În industrie, fibrele acetat se utilizează pentru cabluri.

XVIII.9. Modificarea proprietăților fibrelor acetat

XVIII.9.1. Modificarea structurală

O metodă de modificare structurală care este larg folosită este schimbarea structurii fibrei triacetat prin tratament termic. Produsele din fibre triacetat suferă în general un tratament termic care are ca rezultat o

creștere a cristalinității și o scădere a tensiunilor interne în fibră. Fibra triacetat devine mai stabilă termic, dobândește abilitatea de a-și menține mai bine forma (plisare și încrețire) și își îmbunătățește rezistența la șifonare și contracție după tratare umedă.

Fibra sau produsele se tratează termic cu aer cald (180—220 °C) timp de 1—4 min (depinzând de temperatură). Produsele din triacetat pot fi încălzite cu cilindrii calzi, abur sau apă sub presiune, radiații infraroșii și cu ajutorul altor metode.

Posibilitățile de creștere a rezistenței fibrelor acetat prin creșterea orientării macromoleculelor sau agregatelor macromoleculare au fost investigate în ultimii ani. Aceste cercetări au condus la rezultate pozitive la fibrele Arnel 60 și Alon.

O creștere în rezistență a fibrelor acetat se obține prin schimbarea condițiilor în care filamentul este filat. Astfel prin filarea lentă și întinderea fibrei uscate cercetătorii japonezi au obținut fibre foarte rezistente în condiții experimentale [510]. Fibrele se obțin dintr-o soluție de 30% acetilceluloză în acetonă trecută printr-un canal care conține o concentrație mare în vapori de solvent (sub limita superioară la care devine explozivă). Fibra obținută are o rezistență de 6,60 g/den pentru o alungire de 29%. Dezvoltarea ulterioară a acestei noi metode de obținere a fibrei acetat poate conduce la rezultate interesante și importante din punct de vedere practic.

Firul acetat cu tenacitate ridicată poate fi obținut prin întinderea filamentului plastifiat cu 200—300%. Această întindere se efectuează într-o atmosferă de abur sub presiune la 130—145 °C.

Se obține un filament (fibra elementară este de 0,7—1 den) cu o rezistență de 4,5—5 g/den. Saponificarea ulterioară conduce la hidrat celuloză cu rezistență ridicată — fibra Fortisan. Pentru o alungire mică de 6—7% se atinge o rezistență de 9 g/den. Datorită rezistenței fibra poate fi utilizată pentru un număr de produse tehnologice.

Fibrele acetat sînt termoplastice, prin urmare se pot obține din ele fire cu răsucire falsă (de tip Helanca elastică).

Cantități mici de aditivi care îmbunătățesc unele proprietăți ale fibrelor acetat pot fi introduse atît în soluția de filare a acetilcelulozei înaintea obținerii fibrei cît și în procesul de finisare.

Investigațiile au arătat că introducerea unor cantități mici (pînă la 2% din greutatea fibrei) de compuși ca amine aromatice sau fenoli în soluția de acetilceluloză crește stabilitatea la lumină a fibrelor acetat [511].

Prezența cantităților mici de compuși care scad degradarea fotooxidativă a acetilcelulozei în fibra acetat, ca de exemplu 2,4-dioxibenzo-chinona, difenilamina, și β -naftilamina crește considerabil stabilitatea la lumină. Similar, se pot introduce în fibrele acetat agenți antistatici care scad capacitatea de electrizare.

XVIII.10. Producerea fibrelor din amestecuri de acetilceluloză cu polimeri sintetici

O condiție esențială pentru obținerea unor astfel de fibre este solubilitatea ușoară a polimerului sintetic într-unul din solvenții acetilcelulozei și compatibilitatea polimerilor.

Astfel cercetătorii americani au obținut fibre dintr-un amestec de soluție de acetat de celuloză parțial saponificată și poliacrilonitril în dimetilformamidă prin filare la 140—180 °C [512]. Când amestecul conține cel puțin 40% acetilceluloză, proprietățile fibrei sînt intermediare între cele ale fibrei acetat și ale fibrei de poliacrilonitril și depind de cantitățile relative ale componentilor.

Cercetătorii sovietici [513] au obținut fibre din soluții cu acetonă ale policlorurii de vinil și acetilcelulozei, parțial saponificate denumite Acetoclorin. Fibra Acetoclorin este rezistentă la foc și mai stabilă termic decît fibra din PVC (Clorin). Temperatura de contracție a fibrei Acetoclorin este mai mare cu 20—25% decît la fibra Clorin.

Utilizarea soluțiilor din amestecuri de polimeri este mai dificilă într-un număr de cazuri datorită incompatibilității polimerilor (se separă în straturi). Prin urmare, se poate măsura precis și amesteca soluțiile de doi sau mai mulți polimeri într-un aparat special, direct înainte de formarea fibrei. Compatibilitatea este îmbunătățită prin adăugarea unei cantități mici de copolimer grefat al acetilcelulozei cu polimerul aceleiași lanț carbonic.

XVIII.10.1 Modificarea chimică

Prima metodă de modificare chimică a proprietăților fibrelor acetat a fost obținerea fibrelor din amestecuri de esteri celulozici cu acid acetic sau alți acizi. Această metodă și-a găsit aplicație practică.

Cercetări ulterioare de a obține fibre din esteri micști pot fi interesante cum s-a dovedit a fi metoda plastifierii interne a acetilcelulozei în scopul creșterii stabilității la deformare multiplă.

O metodă interesantă de modificare chimică a fibrelor acetat este utilizarea celulozei precolorate [514, 515] în obținerea fibrei acetat. Celuloza este colorată cu Procion care formează compuși chimici cu macromoleculele. Acești compuși sînt stabili în timpul acetilării și se mențin pînă cînd se obține fibra acetat finisată.

Cel mai promițător proiect de obținere a fibrelor cu noi proprietăți este sinteza copolimerilor grefați ai acetilcelulozei [515]. Grefarea polimerilor sintetici poate fi efectuată pe celuloză, acetilceluloză și fibra finisată. În primele două cazuri, alegerea componentilor grefați este limitată, deoarece trebuie să se asigure solubilitatea copolimerului grefat în sol-

venții acetilcelulozei. Totuși un avantaj al metodei este posibilitatea participării lanțului grefat în structura fibrei și procesul ei de formare.

În principiu, prin schimbarea tipului de lanțuri grefate și a lungimii lor se pot obține fibre din copolimeri grefați ai acetilcelulozei care au o rezistență mai mare, stabilitate la deformarea multipă, stabilitate ridicată la lumină, calități bune de colorare pentru unele tipuri de coloranți și stabilitate termică crescută.

XIX. Fibre din triacetat de celuloză

Triacetatul de celuloză este prin definiție celuloza care a fost acilată pînă la cel puțin 92% din cele trei grupe hidroxil accesibile. Ca fibră, este un produs relativ nou, producția ei fiind dezvoltată de corporația Celanese și unitățile ei subordonate [517].

XIX.1. Istoric și importanță economică

Pentru prima dată fibrele de triacetat de celuloză au fost obținute în S.U.A. încă din 1914 [515]. Lipsa cunoștințelor în ceea ce privește procedeele de colorare și finisare a limitat accesibilitatea firului în domeniul textil. Producerea fibrelor acetat a fost reluată de către Anglia, în perioada 1914—1951. Comparînd firul de triacetat cu firele de acetat secundar se constată că ele sînt mult îmbunătățite, prezentînd o rezistență crescută și o bună stabilitate dimensională la spălare. În anul 1948 se fac studii privind modificările structurale a firelor triacetat cu raze X, iar în Anglia se experimentează obținerea fibrelor triacetat din topitură, iar începînd cu 1950 se trece experimental la filarea umedă.

XIX.2. Etapele de obținere a triacetatului de celuloză

Triacetatul de celuloză împreună cu alte materiale celulozice combină avantajele și dezavantajele polimerului natural. Deoarece greutatea moleculară a celulozei purificate este în mod obișnuit mai mare ca cea dorită, o problemă în acilare este controlul vitezei de degradare, astfel ca masa moleculară a produsului să fie cea dorită. Diferite publicații [518, 521] descriu în detaliu efectul variabilelor de acilare asupra masei moleculare a produselor rezultate.

Studiile cinetice asupra vitezei de degradare și vitezei de acilare în funcție de temperatură, raportul acid aceti-anhidrida acetică-ca-

talizator și concentrația catalizatorului conduc la concluzia că condițiile utilizate practic se apropie de condițiile optime.

Operațiile pentru prepararea triacetatului de celuloză se aseamănă cu cele ale acetatului de celuloză, cu excepția că treapta de hidroliză parțială este eliminată și produsul final este aproape complet acetat. Se pot folosi atât procedee discontinue, cât și cele continue, ultimele fiind preferate.

XIX.2.1. *Procedee continue*

La procedeele continue se întâlnesc două cazuri, și anume: primul care conduce la triacetat în soluția destinată filării și cel de al doilea care menține forma solidă a celulozei inițiale în tot timpul reacției. În primul procedeu celuloza din lemn destrămată este transformată în pastă, într-un amestec de 90 părți acetonă și 10 metanol, pastă care conține un exces de anhidridă acetică. Adăugându-se acidul sulfuric care are rolul de catalizator, amestecul este trecut prin cel puțin 10 vase de reacție sub agitare, iar soluția viscoasă astfel formată este neutralizată în două stadii, cu carbonat de magneziu, filtrată și astfel poate fi supusă filării. Aceasta este o metodă aleasă când acetilarea și filarea se produc în același loc.

În al doilea procedeu se utilizează un solvent inert — benzenul sau tetraclorura de carbon — și drept catalizator acidul percloric pentru obținerea pastei, care este filtrată, spălată și uscată. Aceasta este metoda folosită când acetilarea și filarea au loc în fabrici diferite.

XIX.2.2. *Proprietățile triacetatului de celuloză*

Din punct de vedere al fabricării fibrei ne interesează îndeosebi punctul de topire, stabilitatea termică la temperaturi superioare punctului de topire și stabilitatea în solvenți accesibili din punct de vedere comercial. Triacetatul nu are un punct de topire fix și este relativ instabil la temperaturile necesare pentru a produce viscozități convenabile filării și drept urmare filarea din topitură nu este convenabilă. Triacetatul este ușor dizolvat în clorură de metilen sau în metanol, conducând la soluții apte de a fi transformate în fire prin procedeul uscat sau umed.

XIX.3. *Fabricarea fibrei din triacetat de celuloză*

Filarea industrială a triacetatului de celuloză se efectuează pe aceleași instalații ca și fibra din acetat secundar, exceptând doar faptul că utilizarea unui solvent diferit schimbă sistemul de recuperare al acestuia.

Cînd ambele fibre se produc în aceeași uzină este avantajos să se folosească un singur sistem de recuperare pentru ambii solvenți. Utilizarea absorbției pe cărbune activ urmată de distilarea fracționată în coloane prezintă un sistem cu mari perspective de întrebuințare.

XIX.3.1. Filarea uscată

Procesul pentru fabricarea firelor prin procedeul uscat a unui filament continuu de triacetat de celuloză este arătat în fig. XIX.1 și descris în cele ce urmează.

Șarja de filare este preparată prin adăugarea triacetatului de celuloză la o cantitate măsurată de solvent a unui adjuvant de filare și a unui agent de matisare (TiO_2) într-un amestecător special cu turbină. Soluția viscoasă este descărcată într-un rezervor de depozitare de la care este pompată în trei stadii de filare B. Șarja filtrată de la ultima filtrare este trimisă la secția de filare.

În secția de preparare a șarjei există două sisteme auxiliare. Un sistem este utilizat pentru recuperarea deșeurilor care se dizolvă și se adaugă în amestecătoare. Utilizarea acestui sistem conduce la o eficiență ridicată.

Celălalt sistem este pentru prepararea soluției agentului de matisare. TiO_2 și fulgii de triacetat se adaugă la solvent și se amestecă la specificațiile exacte.

Șarja de filare este distribuită la diferite mărimi pentru filare. La fiecare poziție se găsește o pompă cu roți dințate de mare precizie care trimite soluția prin orificiile filierei. Filamentele cad printr-o cameră în

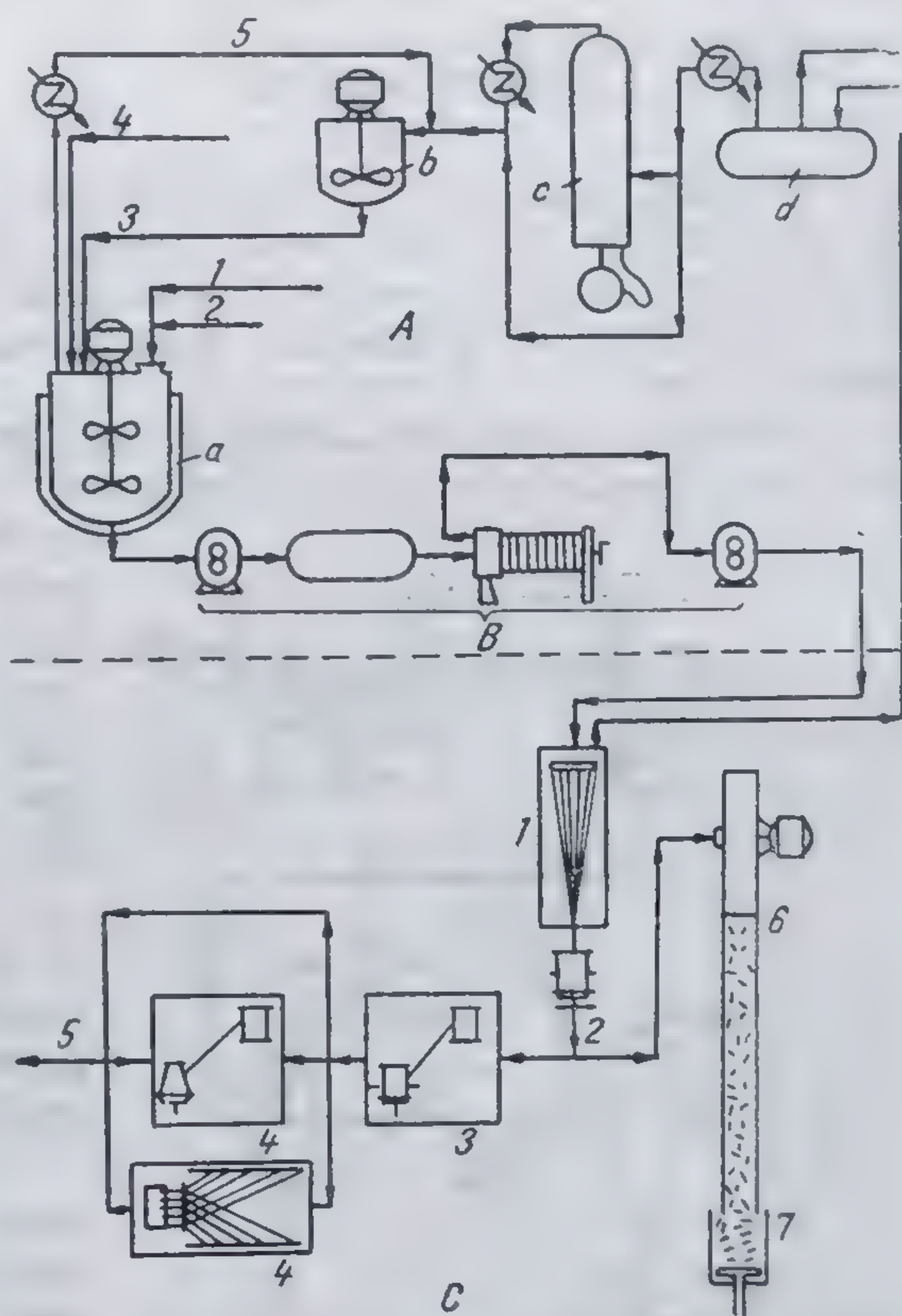


Fig. XIX.1. Fluxul tehnologic pentru fabricarea fibrei triacetat. A — prepararea șarjei și recuperarea solventului, B — cele trei stadii de filtrare:

a — amestecarea șarjei; b — agitare; c — distilarea solventului; d — adsorbția solventului; 1 — fulgi de triacetat; 2 — adjuvant la filtrare; 3 — amestec de solvenți; 4 — matisant; 5 — solvenți. C — filare și operații textile: 1 — filarea; 2 — filament; 3 — rășucire; 4 — bobinare; 5 — stocare filament; 6 — tăiere; 7 — balotare.

care circulă aer cald pentru a evapora solventul. Firul de triacetat poate fi preluat pe sus sau pe jos și trecut peste role a căror viteză este controlată cu acuratețe pentru a asigura o întindere constantă. Șuvița care constă dintr-un număr anumit de filamente este apoi răsucită și colectată pe o bobină sau preluată de un alt echipament special. Bobinele sînt astfel plasate pentru a asigura o încărcare constantă pentru fiecare. Filamentul este uleiat între locul de filare și rolă.

Procesul pentru fibre este același cu excepția că filamentele de la diverse locuri de filare sînt combinate într-un cablu care este uscat, încrețit, tăiat și balotat.

XIX.3.2. Filarea umedă

Procesul pentru Arnel 60 [522] care sînt fibre cu rezistență dublă față de triacetatul obișnuit este interesant din punct de vedere tehnic chiar dacă nu este aplicat prea mult pe scară industrială.

Diferențele în proces sînt prezentate în fig. XIX.2 și descrise în cele ce urmează.

Procesul utilizează aceeași soluție de filare ca și cel pentru filamentul de triacetat obișnuit. Soluția este extrusă într-o baie de filare cu solvent cu acțiune redusă asupra polimerului. Baia de filare și cablul trec printr-o coloană de filare la o cutie de capăt unde cablul este evacuat din baie. Cablul este tras mecanic din baia de filare, spălat în contact cu aerul și apoi se usucă.

Un procent scăzut de triacetat de celuloză din soluția de filare rămîne în baie ca dizolvat și ca suspensie solidă. Înaintea reutilizării baia epuizată este purificată și distilată.

O unitate de absorbție pe cărbune se utilizează pentru recuperarea solvenților din amestecul acestora cu aerul de la uscător. Solvenții recuperați și separați prin distilare se reutilizează la prepararea soluției de filare și a băii de coagulare. Deoarece componenții solvenților utilizați pentru triacetat și Arnel 60 pot fi acciași, sistemul de recuperare poate fi comun ambelor procese.

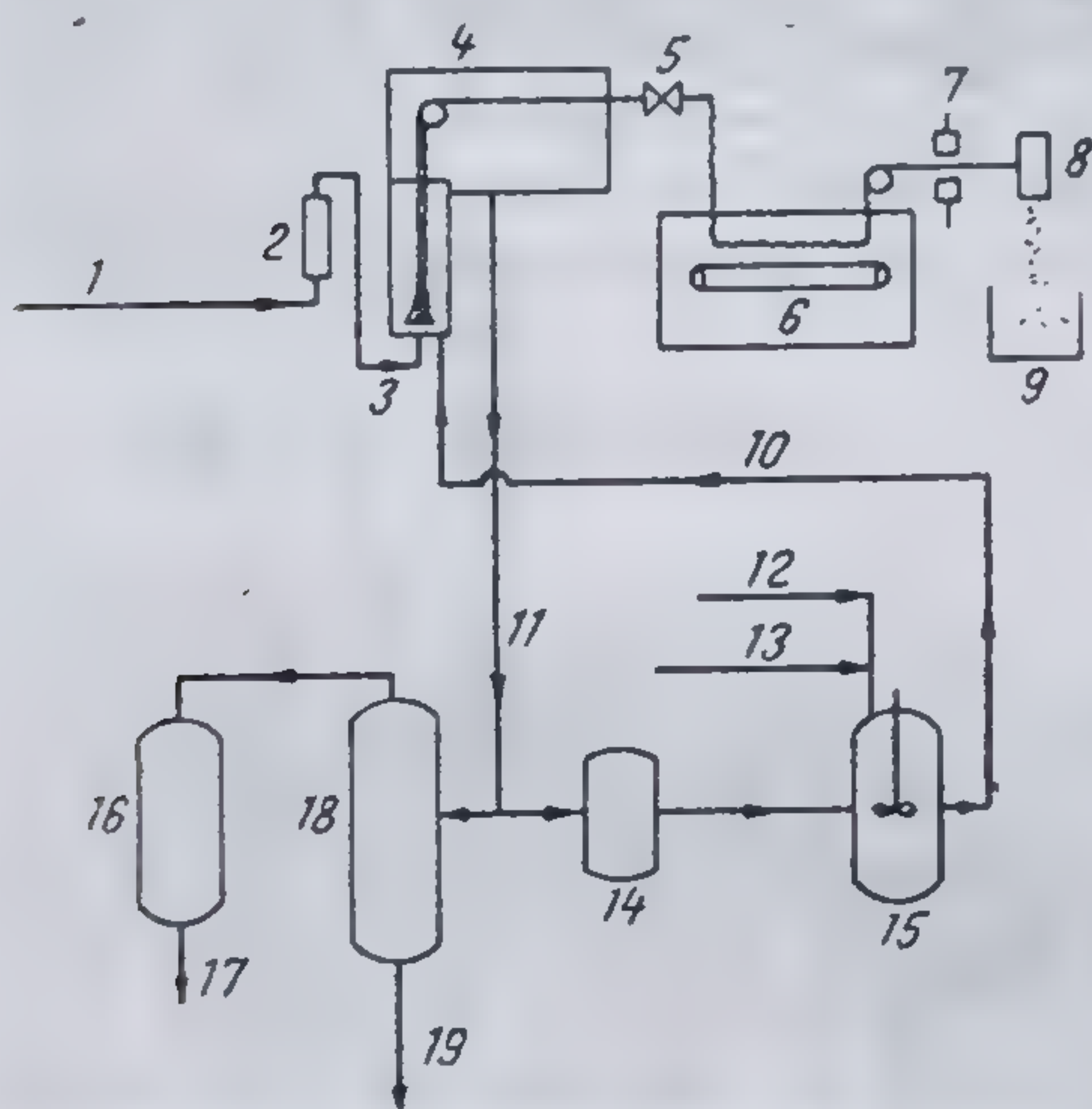


Fig. XIX.2. Fluxul tehnologic pentru fibra Arnel 60 :

- 1 — soluția de triacetat; 2 — filtru; 3 — filarea; 4 — separarea solventului și spălarea fibrei; 5 — ventil; 6 — uscător; 7 — lubrefierea; 8 — tălerea; 9 — presă de balotare; 10 — baia proaspătă; 11 — baia uzată; 12 — solvent; 13 — nesolvent; 14 — tratare; 15 — rezervor pentru corectarea temperaturii și concentrației; 16 — rezervor; 17 — recuperare solventilor; 18 — evaporator; 19 — substanțele solide de la recuperare.

XIX.4. Proprietăți fizice

Proprietățile fizice ale triacetatului diferă de cele ale fibrei acetat în principal datorită hidrofobicității crescute prin gradul mare de aceti-lare. Triacetatul este fabricat în S.U.A. de Celanese Corporation.

O curbă caracteristică efort-alungire pentru triacetat este comparată în fig. XIX.3 cu aceea pentru acetat. Pierderea de rezistență la tracțiune în timpul îmbătrânirii termice este prezentată în fig. XIX.4, în comparație cu bumbacul și naylonul.

Figura XIX.5 prezintă efectul temperaturii de testare asupra proprietăților de rezistență.

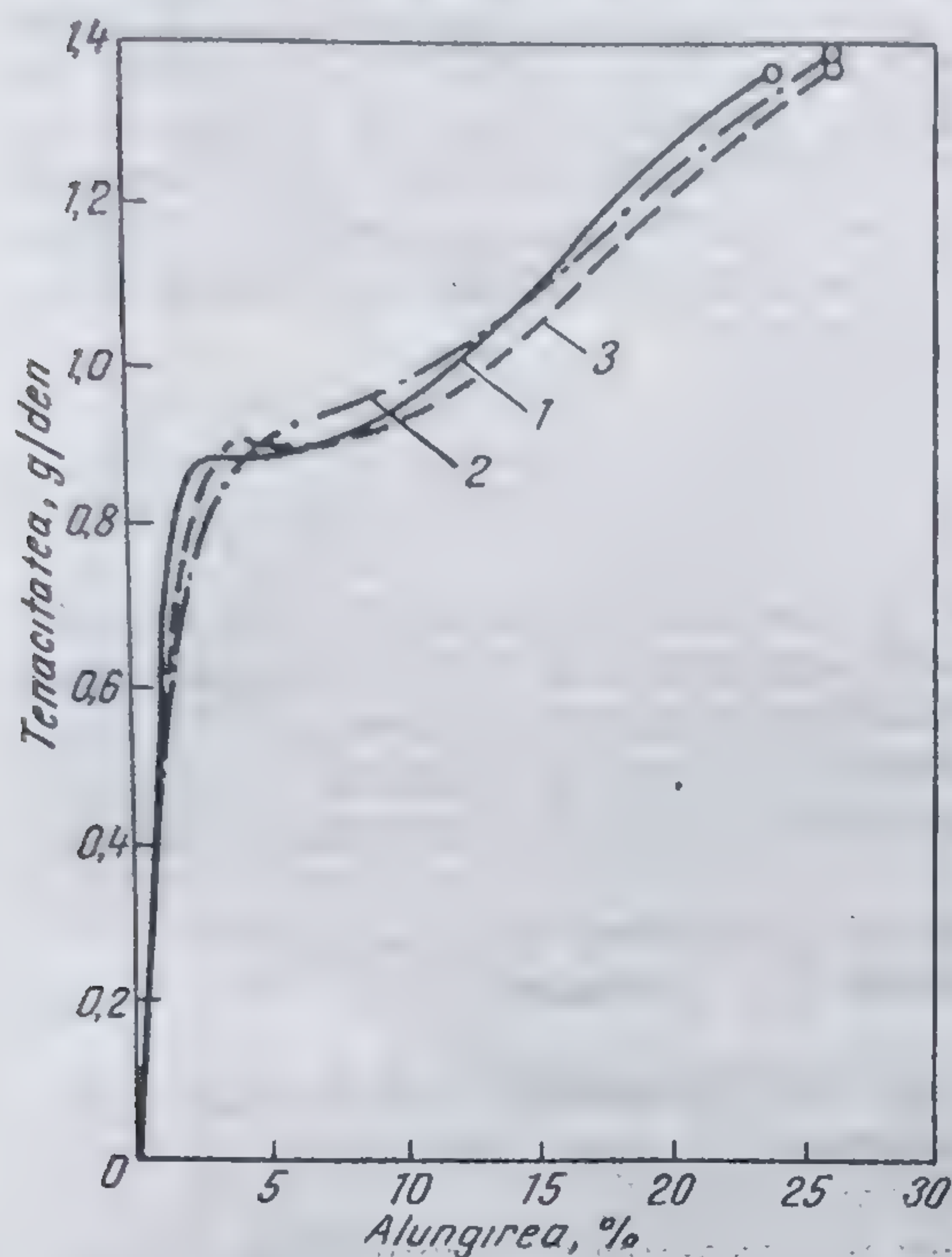


Fig. XIX.3. Curbele efort-alungire pentru filamentul din triacetat de 150 denieri :

1 — triacetat brut; 2 — triacetat tratat termic; 3 — acetat normal.

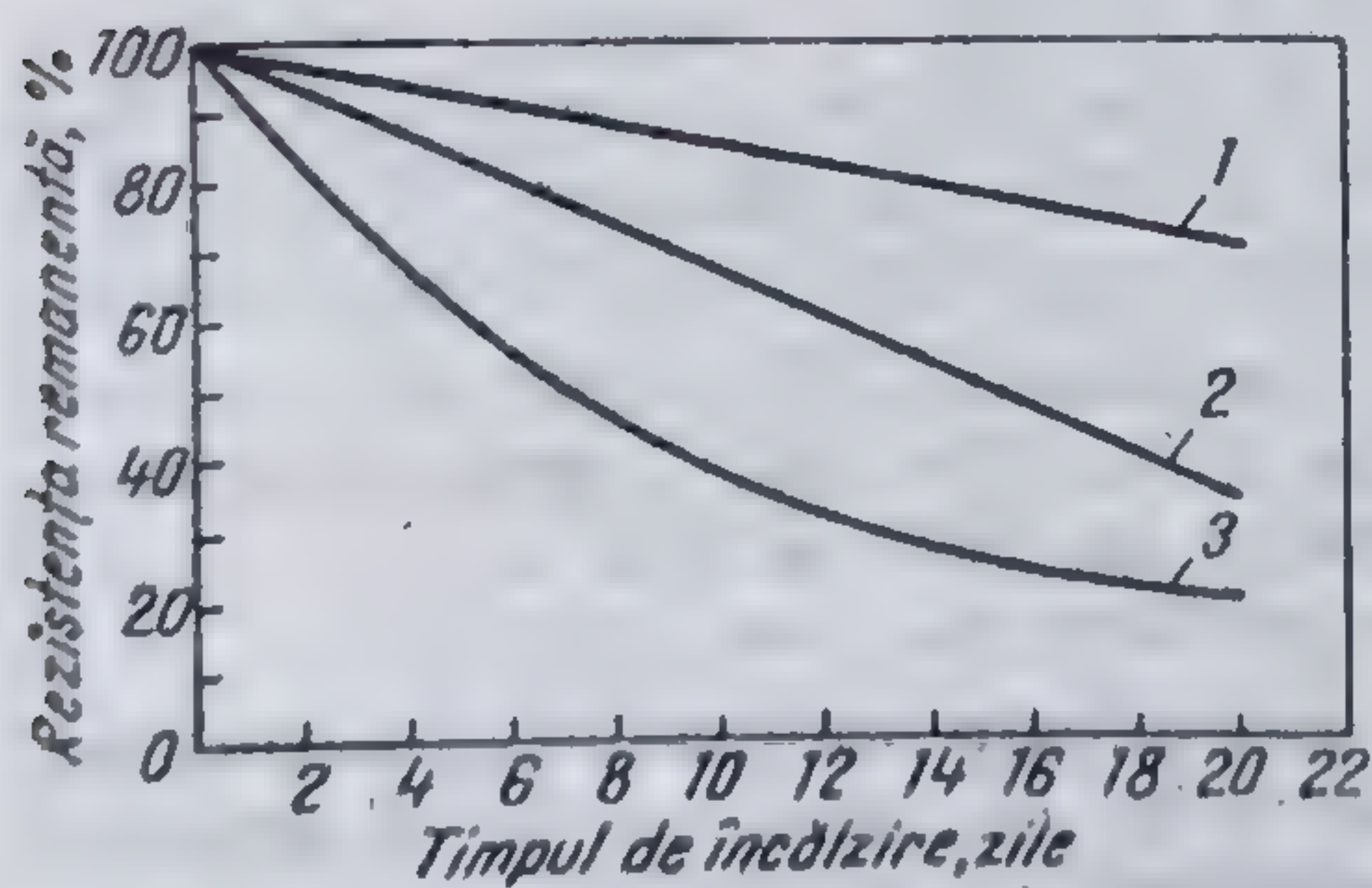


Fig. XIX.4. Efectul îmbătrânirii asupra diverselor fibre :

1 — triacetat; 2 — bumbac; 3 — naylon.

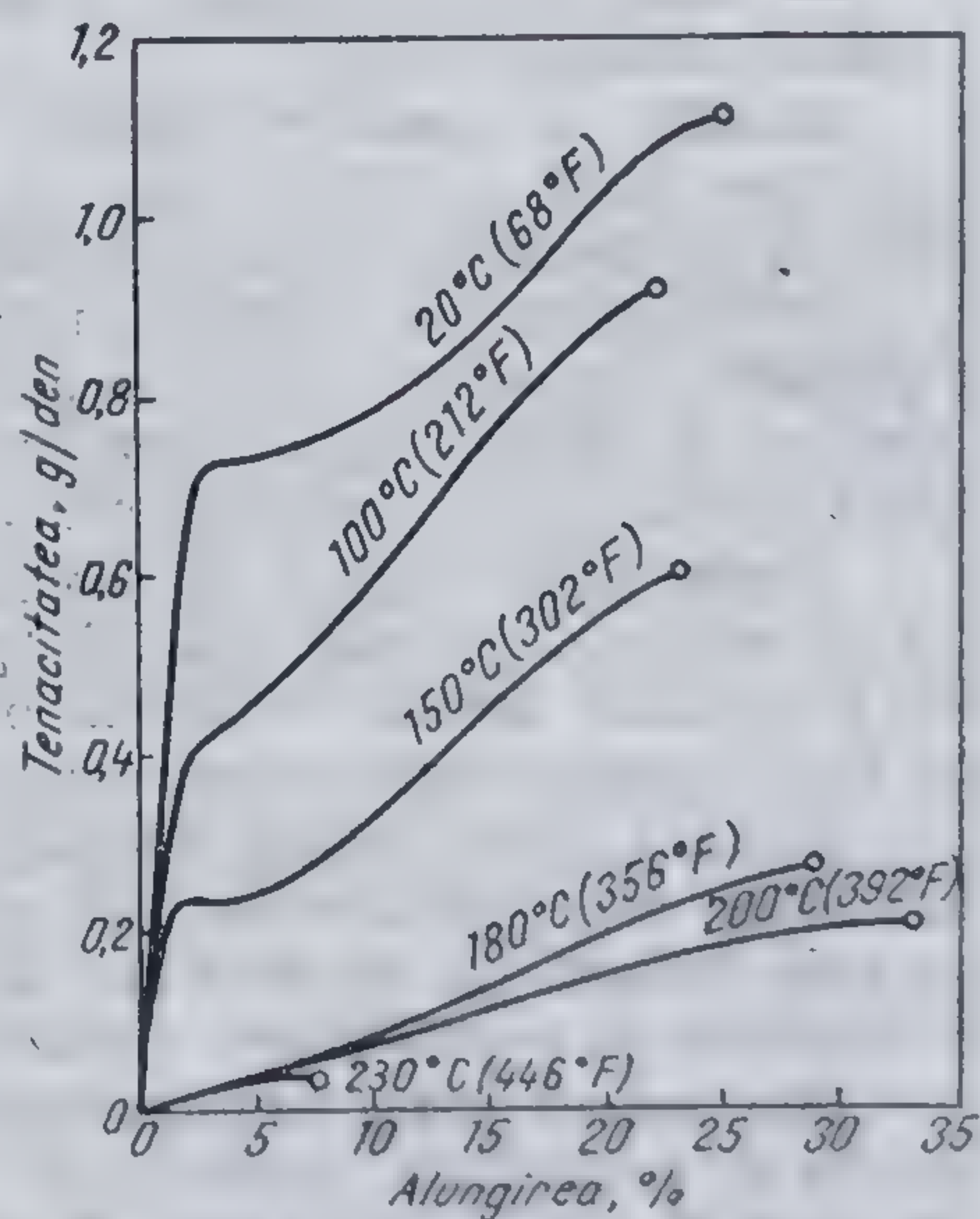


Fig. XIX.5. Efectul temperaturii asupra curbelor efort-alungire.

XIX.5. Proprietăți chimice

Fibrele din triacetat de celuloză prezintă o rezistență la majoritatea solvenților chimici, excepție făcând acidul acetic, acidul clorhidric, hidroxidul de amoniu, hidroxidul de sodiu, fenolul și hipocloritul de sodiu în concentrații peste 5%. Fibrele rezistă la atacul moliilor, rămânând neschimbate în privința rezistenței, după îngroparea timp de 20 săptămâni în pământ. Modificarea rezistenței la expunere la lumina solară este de aceeași ordine ca la mătasea naturală, bumbac și acetatul secundar. Triacetatul are o rezistență neobișnuit de mare la degradarea cu clor în concentrație normală, utilizată la spălările în casă.

XIX.6. Morfologia

Celuloza de ramie, de bumbac și de lemn (celuloza I). Fortisan 36 (celuloza II) și mătasea de mare rezistență (celuloza IV) au fost acetilate la triacetat în mediu heterogen și mediu omogen. S-a constatat că:

- acetilarea eterogenă a celulozei I conduce la triacetat I;
- acetilarea omogenă a oricărei forme de celuloză conduce la triacetat II;
- orice tip de acetilare a celulozei II conduce la triacetat II;
- acetilarea eterogenă a celulozei IV, preparată din celuloza II conduce la triacetat II.

Studiile de tratament termic arată că triacetatul I a fost stabil până la temperaturi de 290 °C, dar că triacetatul II poate rezulta de la încălzirea la temperatura de topire (aproximativ 315 °C).

Tratamentul cu agenți de umflare nu transformă forma cristalină dar modifică comportarea la tratamentul termic conform agentului folosit. Acetona și acidul acetic modifică comportarea triacetatului II la tratament termic în timp ce dioxanul și etanolul o inhibă.

Aceste studii indică că ochiul cristalin al fibrei triacetat seamănă cu cel al celulozei de bază doar că spațiul dintre catene crește pentru a face loc grupărilor acetyl. Lungimea ochiului cristalin în direcția fibrei a fost de 10,5 Å corespunzător unei unități celulozice pentru unitatea de repetiție.

Într-o lucrare recentă Conrad și colaboratorii [524] arată că bumbacul triacetilat este transformat din triacetat I în triacetat II prin tratament cu acid formic. La concentrații ale acidului de 75% și mai mari forma II se menține la saponificare. Această comportare n-a fost explicată.

Mai recent [525] Manley discută morfologia moleculară a celulozei native și regenerate. Bazându-se pe lucrările de microscopie electronică cu rezoluție mare și cu raze X el formulează un model pentru cristalul de celuloză care seamănă cu cifra 8 turtită. Aceasta conduce la o structură sub forma unei panglici lată de 40 Å și cu grosimea de 10 Å.

Un aspect important al lucrărilor lui Manley este concluzia că fibra celulozică nu conține regiuni amorfe astfel că fiecare microfibrilă este un singur cristal foarte mic. Structura cristalină observată în clișeele cu raze X rezultă din agregarea ordonată a acestor microfibrile în timp ce părțile difuze dezaerate provin din dezordinea în aranjamentul unor microfibrile.

XIX.7. Prelucrarea fibrelor acetat

XIX.7.1. *Procese textile*

Fibrele acetat pot fi de tip bumbac, lână și lână răsucită. Performanța este cea mai bună când temperatura este de 20—22 °C și $\varphi = 55—65\%$. Temperatura exactă și umiditatea relativă în aceste domenii nu sînt așa de importante ca menținerea condițiilor uniforme. Mașinile textile pot fi utilizate în condițiile și la vitezele din domeniul normal al fibrelor naturale, folosindu-se ca agenți amidonul, derivați de amidon și o cantitate mică de adezivi. Aplicarea unei cantități de 12—15% agent de înmuiere și a unei întinderi de aproximativ 3%, conduc la produse cu proprietăți optime. Filamentul din triacetat poate fi prelucrat prin răsucire, tăiere, încrețire pe aceleași mașini pe care se prelucrează firele din acetat secundar.

XIX.7.2. *Vopsirea triacetatului de celuloză*

Filamentele și produsele de triacetat de celuloză pît fi colorate într-o gamă largă de nuanțe, folosind coloranți de dispersie. Nu este necesar un echipament special pentru vopsire și aplicarea unui tratament termic după vopsirea cu coloranți selecționați, va conferi produselor o bună rezistență la spălare. În corelație cu hidrofobicitatea, viteza de vopsire a fibrei triacetat cu coloranți de dispersie este mai mică decît aceea a acetatului secundar. În baia de vopsire pentru a crește viteza de colorare, se pot adăuga acceleratori, de exemplu salicilat de metil, benzoat de butil, ortofenilfenol, difenil etc.

Culorile negru și bleumarin se obțin cu ajutorul coloranților azoici, utilizînd aceleași procedee ca pentru acetatul secundar, modificînd timpul și temperatura.

XIX.7.3. *Finisarea produselor triacetat*

Produsele triacetat pot fi finisate, utilizînd atît produse durabile cît și nedurabile, dar formulele cu produse durabile se utilizează în cea mai mare parte deoarece triacetatul este utilizat mai frecvent în produsele lavabile.

Rășinile siliconice pot fi aplicate ori înainte ori după tratamentul termic. În unele cazuri, dispersiile siliconice se adaugă pentru a crește fricțiunea fibră-fibră. Polimerii fluorurați și produsele antistatice se aplică după tratamentul termic. Datorită naturii nereactive a triacetatului, agenții de rigidizare pot fi de tipul celor de acoperire la suprafață. Un tratament de finisare unic la triacetat este saponificarea la suprafață cu sodă caustică la temperatură ridicată. Filmul de celuloză regenerată conduce la proprietăți antistatice, murdărie redusă, rezistență crescută la acțiunea luminii, temperatură ridicată de călcare, rezistență mare la sfîșiere.

Tratamentul termic. Produsele triacetat necesită tratament termic pentru obținerea multor proprietăți dorite cum ar fi rezistența vopsirii la spălare, temperatură mai mare de călcare, reducerea contracției și rezistență îmbunătățită la șifonare. Se utilizează o gamă largă de tratamente termice și alegerea unuia depinde de produs și greutatea sa. Pentru rezultate optime trebuie să se mențină o temperatură optimă de 425 °F pentru aproximativ 2 secunde. Deoarece produsele triacetat pot fi ușor întinse la această temperatură trebuie să se acorde grijă pentru a evita aplicarea tensiunii la produs. Prin controlul condițiilor pierderea de rezistență datorită încălzirii poate fi limitată la 10—20%.

Imprimarea. Triacetatul poate fi imprimat cu coloranți de dispersie pentru a da imprimării un contur bun, strălucire și culoare. Rezistența colorării obținute este echivalentă cu aceea a produselor colorate. Condițiile de fixare prin tratare termică evită pătarea în procesele ulterioare sau distrugerea la spălare.

XX. Tehnologia obținerii fibrelor celulozice artificiale cuproamoniace

XX.1. Istoric

Cunoscut de un secol, procedeul se dovedește încă folositor în industria textilă, în care calități ca netezimea, luciul și aspectul sînt importante pentru consumatori [526, 527].

Bemberg este denumirea tradițională pentru mătasea cuproamonică în Statele Unite și toată producția curentă aparține concernelor Beaunit Fibers, Division of Beaunit Corporatin, la Elizabethton, Tennessee.

Procedeul cuproamonic a fost introdus la sfîrșitul secolului XIX de M. Fremery și J. Urban de la firma germană Glanzstoff-Fabriken. Fibrile se obțin prin trecerea soluțiilor de filare prin filiere fine într-o baie de coagulare cu hidroxid de sodiu. Ulterior firul este acidulat, spălat și

uscat. Se obține un produs cu luciu ridicat (Glanzstoff). Cîțiva ani mai tîrziu, Glanzstoff-Fabriken abandonează procedeul în favoarea viscozei.

În 1919 procedeul cuproamoniactal a fost revăzut într-o formă modificată de Dr. Edmond Thiele. El înlocuiește coagularea în hidroxid de sodiu cu coagularea blîndă în apă. Simultan, rezistența noilor fibre a crescut. În același an metoda revizuită a fost aplicată de J. P. Bemberg Company. Sub conducerea Dr. Elsaesser s-au extins în cîțiva ani pe scară industrială. În 1926 au fost puse în funcțiune alte noi instalații pe baza acestui procedeu în Germania la I. G. Farbenindustrie și cîte una în S.U.A., Anglia, Italia și Japonia.

American Bemberg Company a început producția în S.U.A. în 1926 la Elizabethton, Tennessee, Beawait Corporation pune în funcțiune în același oraș o fabrică în 1948.

XX.2. Filarea în scule

Materia primă pentru procesul cuproamoniactal poate fi linters de bumbac purificat, sau celuloză din lemn purificată cu un conținut ridicat de α -celuloză. Lintersul conduce la un filament mai alb decît celuloza dar costă mai mult. În trecut, lintersul de bumbac era utilizat în exclusivitate, actual celuloza din lemn care conține cel puțin 95% α -celuloză s-a dovedit foarte satisfăcătoare datorită marii reactivități cu solvent cuproamoniactal.

Soluțiile de filare se prepară prin amestecarea lintersului umed dezintegrat cu sulfat de cupru și amoniac la temperatură scăzută. Adăugarea ulterioară a sodei caustice și a agenților de stabilizare completează formarea soluției cuproamoniacale (solubilitatea celulozei în soluție cuproamoniactală sau reactiv Schweizer a fost descoperită la mijlocul secolului XIX). Raportul solventilor față de celuloză este menținut în limite mari în funcție de concentrația ei în soluția de filare. Impuritățile sînt separate prin filtrare prin cîteva seturi de filtre presă care conțin site fine de nichel. Soluția este apoi dezaerată timp de 8 pînă la 16 ore la vid înaintat și poate fi depozitată săptămîni sau luni înainte de filare la temperaturi scăzute.

Procesul de filare constă din pomparea cantității măsurate de soluție prin filiere mari în pîlnii de filare conice umplute cu apă. Apa curge în contracurent cu soluția extrăgînd majoritatea amoniacului și aproximativ 1/3 din cupru. Această extracție produce o coagulare blîndă a soluției extrase sub formă de filamente. Apa curge în pîlnie și produce tensionarea filamentelor nou formate. Aceasta poate fi evidențiată comparînd diametrul și aria secțiunii transversale a orificiilor filierei cu cele ale filamentelor. Raportul diametrelor este 1:72, iar al secțiunilor 1:5184. Filamentele individuale converg la capătul pîlniei după care sînt separate de extractantul apos prin trecerea pe niște role de oțel inoxidabil. Aci-

dul sulfuric diluat completează întărirea fibrelor prin transformarea amoniului și cuprului în sulfați. Filamentul este colectat sub formă de scule.

După completarea ciclului de filare, sculele sînt trecute sub formă de benzi pentru a preveni încurcarea în operațiile următoare de spălare și uscare. Benzile sînt colorate în diferite culori pentru a identifica firele.

O primă spălare următoare separă sulfații de cupru și amoniu și excesul de acid după care firele sînt tratate cu lubrefianți convenabili înainte de uscare. Uscarea se realizează prin trecerea sculelor pe bastoane de lemn prin uscătoare tunel. Are loc o a doua spălare într-o emulsie de ulei sau într-o baie de saturare care poate conține coloranți pentru identificare. Filamentul este uscat pentru a doua oară.

XX.3. Procese de filare continui

După cîteva zile de condiționare la umiditate controlată, sculele sînt gata pentru expediere sau transformare. Unele sînt livrate nerăsucite, altele sînt transformate în conuri, fire sau bobine în stare răsucită sau nerăsucită. Spre deosebire de viscoză, filamentul Bemberg nu poate fi utilizat în stare nerăsucită în unele scopuri. Filamentele Bemberg nu sînt separate ca cele de viscoză. Ele se separă numai dacă se supun fricțiunii ridicate.

În 1944 a fost introdus un proces continuu [528] și astfel producția prin sistemul continuu a înlocuit-o gradat pe cea pe șarje.

Majoritatea mătăsii Bemberg este astăzi obținută continuu. Mașinile de filat continui sînt bilaterale și cuprind 120 pîlnii de filare 60 pe fiecare parte. Filamentele care ies din pîlnii trec la un pretratament (sistem închis) care conține acid sulfuric cald. În această baie de acid, firele se contractă la o treime din mărimea lor inițială. Celuloza neorientată care aderă la exteriorul filamentelor este separată de curentul din baie. Din baia de pretratare firele trec prin altă baie de acid pentru separarea suplimentară a cuprului și apoi sînt spălate cu apă. Urmează trecerea pe role pentru aplicarea lubrefianților sau a agenților de încleiere. Filamentul este apoi uscat, tratat cu ulei și răsucit pe bobină. Timpul operației de la filieră la bobină este aproape 18 sec.

Deoarece procesul continuu nu necesită mînuirea firului pînă la preluare de pe bobine, imperfecțiunile sînt reduse la minim. Filamentele astfel obținute costă mai puțin decît cele obținute în șarje și au proprietăți fizice mai bune pentru unele utilizări prezentînd calități excepționale în operațiile textile.

Filamentul Bemberg se obține într-o gamă largă de denieri dar cele mai utilizate sînt : 50, 65, 75 și 100 denier.

Fabrica de coloranți Bayer produce în instalația Dormagen o mătase Cuoxam sub denumirea de Cupresal. Ei utilizează procesul continuu [529] în care 230 de pîlnii duble de fibre sînt aranjate în 7 rînduri într-o astfel

de manieră încît se formează o şuviță de 460 de fire paralele care sînt conduse prin diferite băi la o distanță de 4 mm. Timpul de parcurgere al filamentului este de 50 sec. Produsul este caracterizat prin uniformitate, moliciune și aspect plăcut.

XX.4. Utilizări

Necesarul întîlnit pe piața textilă pentru produse noi a determinat pe American Bemberg să dezvolte o serie de fire speciale care prezintă un efect de buclă, avînd și o serie de neregularități repartizate uniform, cu caracter tridimensional.

TABELUL XX.1

Proprietățile fizice ale unor fibre cuproamoniace

Tipul de fir	Denier	Tensiune	Descrierea îngroșăturilor în fir
Cupioni	70, 100, 150, 285, 450, 600, 900, 940	$2\frac{1}{2}$, $3\frac{1}{2}$, 7	îngroșăturile sînt încîlcite și au dimensiuni diferite pentru a imita mata Cupioni
Multi-Cupioni	100, 200	$2\frac{1}{2}$, $3\frac{1}{2}$, 10	îngroșături tip Cupioni dar mai frecvente decît acelea conținute în filamentul Cupioni
Dull Cupioni	150, 285	$2\frac{1}{2}$	îngroșături tip Cupioni în luciu mat
Ondele	150, 285, 450,	$2\frac{1}{2}$, 5	îngroșături cu formă de solzi
Nubliti	200, 315, 410, 860	$2\frac{1}{2}$, 5, 10	îngroșături scurte încîlcite, frecvență și mărime neregulată
Dream Slub	2 500, 5 200	$1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$	îngroșături mari (7, 5, 15, 5 în lungime) la distanță de 17—18 m
Strata	275, 450	$2\frac{1}{2}$, $3\frac{1}{2}$	îngroșături mari (4, 8—6, 4 în lungime) la distanțe foarte mari (210—387 în lungime) lungimea îngroșăturii și distanța variază cu denier
Stratella	100, 150, 450	$2\frac{1}{2}$, $8\frac{1}{2}$, 12	îngroșăturile sînt similare dar mai frecvente ca acelea din Strat. Ele sînt mai mici în lungime și mărime
Cuprel	265—2 625		au filamente texturate produs cu unul sau două capete de Bemberg natural

de manieră încît se formează o şuviţă de 460 de fire paralele care sînt conduse prin diferite bari la o distanţă de 4 mm. Timpul de parcurgere al filamentului este de 50 sec. Produsul este caracterizat prin uniformitate, molicieune şi aspect plăcut.

XX.4. Utilizări

Necesarul întîlnit pe piaţa textilă pentru produse noi a determinat pe American Bemberg să dezvolte o serie de fire speciale care prezintă un efect de buclă, avînd şi o serie de neregularităţi repartizate uniform, cu caracter tridimensional.

TABELUL XX.1

Proprietăţile fizice ale unor fibre cuproamoniacale

Tipul de fir	Denier	Tensilune	Descrierea îngroşăturilor în fir
Cupioni	70, 100, 150, 285, 450, 600, 900, 940	$2\frac{1}{2}$, $3\frac{1}{2}$, 7	Îngroşăturile sînt înclinate şi au dimensiuni diferite pentru a imita mătă Cupioni
Multi-Cupioni	100, 200	$2\frac{1}{2}$, $3\frac{1}{2}$, 10	Îngroşături tip Cupioni dar mai frecvente decît acelea conţinute în filamentul Cupioni
Dull Cupioni	150, 285	$2\frac{1}{2}$	Îngroşături tip Cupioni în luciu mat
Ondelele	150, 285, 450,	$2\frac{1}{2}$, 5	Îngroşături cu formă de solzi
Nubliti	200, 315, 410, 860	$2\frac{1}{2}$, 5, 10	Îngroşături scurte înclinate, frecvenţă şi mărime neregulată
Dream Slub	2 500, 5 200	$1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$	Îngroşături mari (7, 5, 15, 5 în lungime) la distanţă de 17—18 m
Strata	275, 450	$2\frac{1}{2}$, $3\frac{1}{2}$	Îngroşături mari (4, 8—6, 4 în lungime) la distanţe foarte mari (210—387 înch) lungimea îngroşăturii şi distanţa variază cu denier
Stratella	100, 150, 450	$2\frac{1}{2}$, $8\frac{1}{2}$, 12	Îngroşăturile sînt similare dar mai frecvente ca acelea din Strat. Ele sînt mai mici în lungime şi mărime
Cuprel	265—2 625		au filamente texturate produs cu unul sau două capete de Bemberg natural

Acest efect a fost realizat prin încurcarea fibrilelor din fir. În altele, efectul este obținut prin filarea a două fire alăturate. Un fir este buclat sau distorsionat în timp ce părăsește pîlnia de filare și este atașat la alt fir, înainte ca ambele să se fi consolidat.

Firele speciale Bemberg sînt produse într-o mare varietate de finețe, culori și efecte. O descriere a lor este dată în tabelul XX.1. Unele fire se utilizează în principal pentru bătătură, iar altele pentru urzeală (Saratella).

Firele de 30 pînă la 300 denieri se utilizează pentru tricotaje, rochii, bluze, echipament sportiv etc., iar cu 300—5 000 den pentru draperii, lenjerie și îmbrăcăminte.

XXI. Chimia și tehnologia fibrelor artificiale proteice

Substanțele proteice constituie, din punct de vedere calitativ cea mai importantă componentă a organismului animal. Astfel, după Palladin, din 100 părți de substanță uscată a organismului, 62 părți corespund proteinelor și derivaților lor, 28,4 părți corespund sărurilor minerale și numai 7,7 părți lipidelor și glucidelor [529].

Succesul fibrelor celulozice regenerate a sugerat ideea că acest proces ar fi posibil din punct de vedere tehnologic și avantajos din punct de vedere economic [530].

În această direcție s-a făcut o serie de încercări de a transforma proteinele vegetale, naturale, regenerate în fibre. Practica a arătat din nefericire, cîteva diferențe fundamentale între moleculele de celuloză și lanțul macromoleculei proteice, care nu s-au putut identifica, și astfel au fost prelevate fibrele din proteine regenerate de realizarea cu succes a echivalentelor lor celulozice.

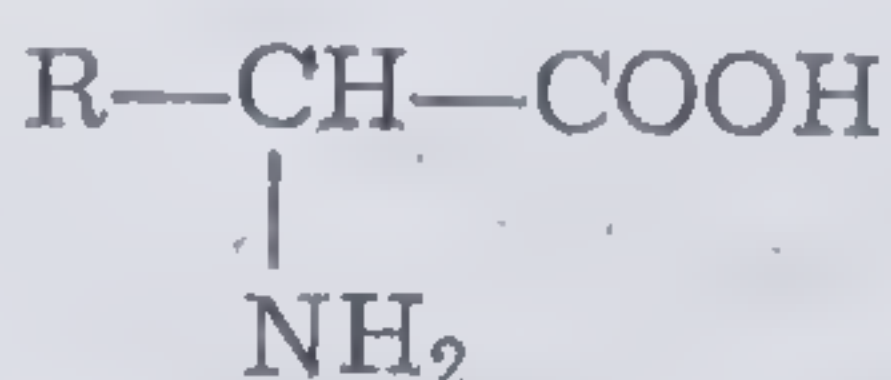
XXI.1. Materia primă

Substanțele proteice fac parte din grupul proteidelor, termen adoptat din nomenclatura biochimiei pentru acele substanțe în constituția cărora intră, total sau în parte, acizii aminici [531]. Ele conțin, spre deosebire de grăsimi și de hidrații de carbon, în afară de carbon, oxigen, hidrogen și azot, motiv pentru care au fost denumite substanțe cuaternare. Dar ulterior s-a văzut că această denumire nu este justificată, întrucît în afară de cele patru elemente obligatorii amintite, substanțele proteice mai conțin și alte elemente, de exemplu : sulf, cupru, fier, iod, magneziu etc., care

le imprimă selectivitatea lor funcțională. Proporția principalelor cinci elemente, care intră cantitativ în compoziția proteinelor, este următoarea :

Carbon	50—52% ;	Hidrogen	6,8—7,7% ;
Azot	15—18% ;	Sulf	0,5—2,0%.
Oxigen	19—24% ;		

Elementele structurale care intră în mod obligatoriu în compoziția substanțelor proteice sînt acizii aminici de forma :



Pornind de la turte și șroturi, pe care industria uleiurilor vegetale le obține, fie prin procedeul presării, fie prin acela al extracției cu solvenți, se pot obține proteine care au, în general, structură globulară.

Ele sînt solubile în soluții saline, din care pot fi separate fie prin precipitare, fie prin dializă. Globulinele vegetale se deosebesc de cele animale nu numai prin compoziție, ci și prin tendința lor de cristalizare, tendința de a se dizolva în soluții saline calde mai ușor decît în cele reci. Tot așa, spre deosebire de globulinele animale cele vegetale sînt greu solubile în soluții saline diluate, necesitînd pentru dizolvare un conținut ridicat de săruri neutre.

În semințele oleaginoaselor se găsesc globuline diferite, printre care cităm : Edestina din cînepă, Glicinina din soia, Amandina din sîmburi de prune, Iuglandina din nuci, Arachina din alune etc.

Obținerea proteinelor vegetale, fie direct din semințe oleaginoase degresate, fie din turte și șroturi, se bazează pe solubilitatea lor în soluții saline. Alte metode utilizează extracția folosind soluții apoase de bioxid de sulf cu un pH de 2,2, iar altele soluții de diferite concentrații în hidroxid de sodiu.

Extragerea cu soluții de clorură de sodiu este o metodă clasică și indicată în scopuri industriale, fiind comodă și economică. Există însă cazuri în care obținerea proteinelor prin metoda precedentă este în defavoarea randamentului și îngreuiază condițiile de prtipitare. În acest sens cităm proteinele din soia care au fost obținute în condiții mai bune, prin extracția cu o soluție de bioxid de sulf, sau o soluție de 0,1% sulfit de sodiu [532, 533].

Atît prin încercări semiindustriale cît și de laborator, se obțin proteine din diferite turte și șroturi, prin metoda soluțiilor saline de clorură de sodiu sau de sulfit de sodiu, cît și prin extracții cu soluții de bioxid de sulf sau hidroxid de sodiu. Cele mai utilizate sînt turtele și șroturile de floarea soarelui, soia, dovleac, rapiță, in, cînepă, tomate, sîmburi de struguri, cucută, ricin etc.

Trecerea proteinelor în soluția salină se face printr-o agitare continuă, timp de 5 ore, după atingerea temperaturii de 45 °C. Agitarea se

efectuează mecanic și este de remarcă că, depășirea numărului de 120 rot/min influențează defavorabil randamentul. După filtrarea extrac-tului, se precipită proteinele fie în mediu acid, fie în mediu alcalin.

Precipitatul separat, după o prealabilă spălare cu apă, în scopul îndepărtării clorurii de sodiu, se usucă într-un curent de aer cald, la 45 °C, obținându-se plăci cornoase, cu aspect de la galben deschis până la brun, care se pot păstra în mai bune condiții dacă umiditatea nu depășește 8—10%.

Culoarea proteinelor de soia și de dovleac este deschisă indicând prin aceasta că ele sînt mai libere de fosfor și de hidrați de carbon, iar culoarea proteinelor de floarea soarelui este brună. Cînd pH-ul necesar precipitării se realizează cu acidul clorhidric, se pot reintroduce în circuit apele calde.

Prin precipitarea proteinelor în mediu acid s-au obținut următoarele date privind randamentul în proteine extrase [534], raportate la materia primă uscată.

dovleac	11,29% ;	soia	9,97% ;
tomate	9,44% ;	tutun	8,52% ;
sîmburi de struguri	7,56% ;	floarea soarelui	7,00% ;
rapită	4,15% ;	cucută	3,00% .

Lanțului de proteine îi lipsește — comparativ cu cel celulozic — cîteva din resturile bazice ale fibrei rezultate.

Deși au o masă moleculară suficient de mare, lanțuri lungi și un grad înalt de polaritate, lanțul de proteine are numeroase și relativ voluminoase lanțuri care previn forțele de atracție intermoleculare.

Lanțul de proteine regenerate este de asemeni foarte flexibil și aceasta permite un nivel înalt al mișcării de rotație internă rezultînd din configurația de înfășurare întîmplătoare. Astfel, două din soluțiile de reformare a formației fibrelor, liniaritatea îndeosebi destructivă a grupelor pe de o parte și rigiditatea lanțului, nu au corespuns.

În ciuda acestor neajunsuri inerente, au avut loc cîteva încercări de a produce comercial fibre din proteine naturale. În cîteva exemple aceste fibre, care sînt cunoscute sub denumirea generică de fibre Azlon au fost acceptate pentru scurt timp, dar nici unele nu au avut vreodată o folosire majoră în industria textilă.

O primă condiție care trebuie îndeplinită în cazul în care proteina este folosită ca materie primă pentru fibre este ca ea să fie complet dispersată într-un solvent corespunzător.

A fost necesară punerea la punct a procedeelor de disociere a aglomeratelor și desfacerea lanțurilor individuale. Fracțiile proteinice nedispersabile rămîn sub forma globulară, afectînd negativ asupra caracterului fibros al rețelei. Substanțele neproteice insolubile vor exercita un efect asemănător. Greutatea moleculară a proteinei, în stare complet dispersată, nu trebuie să scadă sub o anumită valoare minimă. Experiența a arătat

că această valoare este în jurul a 30 000. Prezența segmentelor scurte de lanț din proteine se crede că exercită un puternic efect negativ asupra rezistenței și a altor proprietăți ale fibrei.

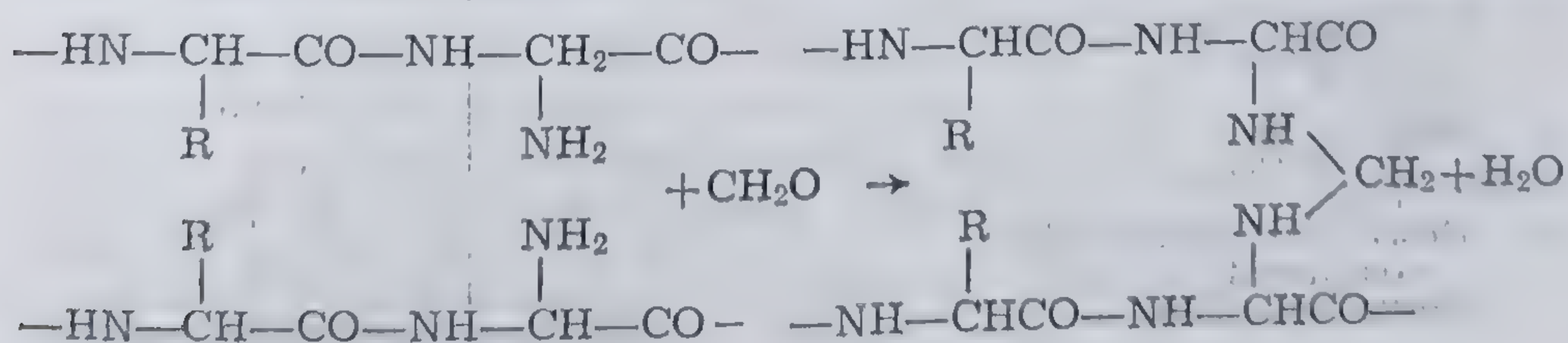
Proteina trebuie să fie astfel alcătuită din punct de vedere chimic, încât să reacționeze în mod corespunzător la acțiunea agenților de insolubilizare. În clasa proteinelor sînt substanțe puternic reactive și dacă vreuna nu îndeplinește această condiție, aceasta se datorește numai cunoștințelor incomplete asupra chimiei proteinelor și ineficacității agenților de reticulare.

Fibrele constituie o utilizare minoră a proteinelor industriale. Principalele debușuri pentru aceste materiale sînt industriile de hîrtie, vopselele și adezivii. Proteinele din pește, oase și piele constituie materia primă pentru cleiuri, caseina este o a doua sursă importantă. Proteinele din caseină și soia sînt utilizate pe scară largă ca acoperiri pentru hîrtie și ca lianți pentru acoperirile de hîrtie cu alte substanțe. O mare parte din aceste proteine sînt folosite la fabricarea vopselelor de interior. Printre alte aplicații ale proteinelor industriale se numără materialele plastice, emulgatorii, cleiurile textile și produsele alimentare cum este gelatina.

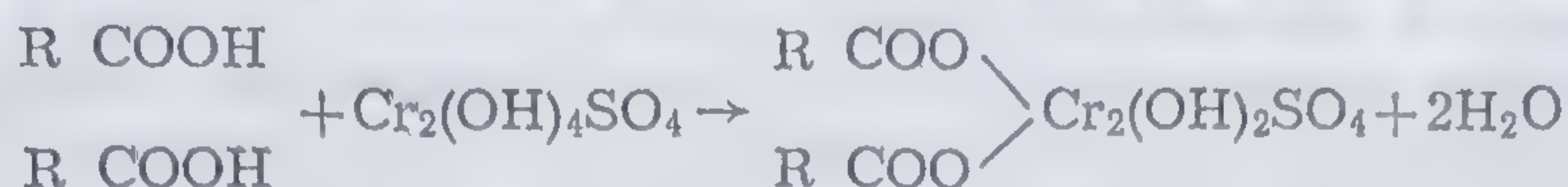
XXI.2. Obținerea fibrelor proteice și proprietățile lor

Proteinele din lapte, cereale și arahide au fost izolate și regenerate în fibre prin metode umede de filare. Zeina, care este proteina din porumb și caseina din laptele smîntînit au avut cel mai mare succes. După izolarea proteinelor prin tratamente acide și numeroase extracții, materialul brut este dizolvat în soluție apoasă de NaOH și supus operației de maturație pînă la un anumit nivel de depolimerizare. După filtrare și dezaerare și la anumită viscozitate, soluția este extrusă prin orificiile filierei într-o baie de coagulare slab acidă unde proteina este regenerată printr-un mecanism de precipitare. Fibrele astfel obținute sînt puțin rezistente și extrem de elastice și numai unei mici cantități i se poate da o orientare prin etirare.

Pentru îmbunătățirea proprietăților lor mecanice, este necesar să se creeze legături între lanțurile proteice, lucru la care se ajunge prin tratare cu aldehida formică care reacționează cu grupele amino ale macromoleculelor proteinei astfel :-



Se pot folosi și săruri ale metalelor polivalente care reacționează cu grupele carboxil ale proteinei, atunci reacția decurge după formula :



unde R este un rest de aminoacid.

Prin aceste tratamente, proprietățile fizico-chimice și mecanice ale fibrelor se schimbă, rezistența crește, pierderea rezistenței în stare umedă scade, la fel solubilitatea și contracția fibrelor în apă fierbinte.

Tratarea fibrelor cu aldehydă formică se face de obicei în câteva faze :

- faza inițială în baia de filare ;
- tratarea prealabilă ;
- tratarea finală.

Eșalonarea tratării într-o serie de faze se explică prin faptul că fibrele proteice formate se supun, în majoritatea cazurilor unei întinderi suplimentare. Cantitatea totală de aldehydă formică fixată de fibre atinge 2—3% din greutatea lor.

Cantitatea de HCHO fixată și modul de reacție cu grupele amino și imino ale proteinei depind de condițiile de lucru, în special de pH-ul mediului. Cu cât acest pH este mai mic, reacția dintre proteine și aldehydă formică se produce mai repede, dar mai neuniform. În majoritatea cazurilor, în scopul măririi uniformității de reacție, se face tratarea fibrelor cu aldehydă formică la pH=4—5.

Procesul tehnologic de obținere a soluției de filare și aparatura sînt aceleași de la prepararea viscozei. Pentru mărire vitezei și uniformității de dizolvare a proteinelor, trebuie provocată umflarea lor prealabilă în apă sau într-o soluție de NaOH 0,1%. Proteinele umflate se dizolvă repede și uniform, prin adăugarea ulterioară a cantității necesare de solvent.

Fibrele din proteine regenerate sînt relativ slabe și elastice. În cazul majorității fibrelor proprietățile mecanice sînt dependente de gradul de orientare și de extensia legăturilor (tabelul XXI.1).

TABELUL XXI.1.

Proprietățile tipice ale fibrelor proteice vegetale

Rezistența la rupere, g/den	0,8—12
— condiționat	0,3—0,7
— umed	
Alungirea, %	30—40
— condiționat	40—70
— umed	
Modulul de elasticitate, g/den	25,0
— condiționat	1,2—1,3
Greutatea specifică	

Rezistența în stare umedă este mai mică de jumătate decât valoarea unei fibre din amestec, în timp ce alungirea este crescută mult. În multe privințe, în special ca proprietăți chimice, fibrele proteice se aseamănă cu fibrele naturale de origine animală. Ele pot fi vopsite cu o serie de coloranți utilizați pentru lână și proprietățile lor mecanice în condiții standard sînt foarte asemănătoare cu acelea ale lînei.

Încercarea de a comercializa fibrele din proteine animale și vegetale regenerate nu a fost reușită, deși, experimental s-au fabricat fibre proteice regenerate din lînă, melasă, cheratină din pene, collagen și caseină.

Fibrele proteice sînt puternic hidrofile. Pentru înlăturarea acestui defect și mărirea stabilității fibrelor proteice față de acțiunea apei fierbinți, s-a propus ca ele să fie supuse unor tratamente suplimentare, de exemplu :

- acetilarea ;
- tratarea suplimentară cu CH_2O în mediu acid ;
- tratarea cu săruri de crom ;
- dezaminarea sau tratarea cu tetraclorură de siliciu.

Toate aceste operații au scopul de a scădea hidrofilia fibrelor prin introducerea diferitelor grupe hidrofobe în macromoleculele proteinei sau prin formarea suplimentară de legături chimice între macromolecule datorită reacției dintre substanțele folosite și grupele libere amino sau imino ale moleculelor de proteină.

XXI.3. Diferitele tipuri de fibre artificiale proteice

XXI.3.1. *Fibrele din caseină*

Acestea au fost primele fibre proteice obținute în condiții industriale în perioada anilor 1935—1940. Această fibră denumită Lanital a fost obținută, prima oară, prin 1935, de Antonio Ferreti de la societatea italiană „Snia Viscosa“. Caseina intră în compoziția laptelui, în care se găsește sub formă de sare de calciu, în procent de 3—4%. Din punct de vedere al aminoacizilor care intră în compoziția sa, caseina se aseamănă cu lîna, deosebindu-se doar printr-un conținut mai mic în cistină. În majoritate, caseina este formată din serină și acid ortofosforic, fiind o fosfoproteină cu 0,99% P. Caseina poate fi separată din lapte prin acțiunea acizilor clorhidric sau acetic, sau folosind fermenți. Întrucît la separarea caseinei acide are loc o descompunere a sării de calciu a poli- α -amino-acidului, caseina acidă conține mai puțină cenușă și de aceea este preferată la obținerea fibrelor. Pentru obținerea Lanitalului se pleacă de la lapte smîntînit, încălzit timp de o oră la 45 °C, după tratare cu H_2SO_4 pînă la un $\text{pH}=2,9\text{—}3$. Caseina precipită ca flocoane, care se filtrează, se spală și se usucă la temperaturi joase.

Caseina este apoi trecută în soluție, în scopul obținerii soluției de filare. Drept solvent se utilizează hidroxidul de sodiu, fosfatul trisodic, amoniacul, pentasulfura de sodiu în exces față de minimul cerut.

Soluția de filare se filtrează de trei ori, se desaerează și apoi se filează prin metoda umedă folosind o baie de precipitare puternic acidă (10% H_2SO_4 , 20—22% Na_2SO_4 și uneori sulfat de aluminiu, la temperatura de 20—25 °C). Filamentele se unesc într-o panglică denumită meșă care în scopul măririi rezistenței este supusă unei așa-numite „tăbăciri” preliminare, într-o baie formată din 10% sulfat de sodiu, 10% sulfat de aluminiu și 5% aldehydă formică.

Ameliorări remarcabile de rezistență în stare umedă se realizează supunând fibrele, după o primă acțiune chimică, la o puternică tensiune mecanică (100—500%). Dacă „tăbăcirea” preliminară se face cu săruri de aluminiu sau ale altor metale polivalente, fibrele se trec, după întindere, printr-o soluție de acetat de sodiu de 20—30% la $\text{pH}=6$. Printr-o reacție de dublă descompunere se formează o sare bazică de aluminiu, care provoacă o „tăbăcire” suplimentară a fibrelor.

Toate trei faze ale procesului pot fi executate la temperaturi diferite. După întărire și uscare, se produce o contractare așa fel încât alungirea se va ridica final la 100%. În timpul întinderii, fibra este trecută printr-o baie care conține apă la 40 °C și intră final în a doua baie de „tăbăcire”. Lanitalul rezistă chiar la fierbere pronunțată, putându-se vopsi cu coloranți de crom. El se livrează filaturilor ca fibre scurte în baloturi de 225 kg. Lungimea de rupere a lui este de 9—10 km, la o alungire de maximum 50%.

Cu toată originea ei animală, această fibră se comportă la vopsire mai bine decât mătasea naturală, celofibra sau chiar mătasea artificială. Usarea materialului vopsit se face la temperatură moderată. Cât privește rentabilitatea fibrei, dacă se raportează la materia primă este de reținut că din 100 litri de lapte smântînit se obțin 3 kg caseină, ceea ce duce la tot atâtea kilograme de lînă artificială.

Fibre asemănătoare Lanitalului, provenite din caseina animală, se întîlnesc în Germania sub denumirea de Tiolan și Thiozell și în S.U.A. sub aceea de Aralac.

XXI.3.2. *Fibre proteice vegetale*

Posibilitatea de folosire a proteinelor în fibre depinde de o serie de factori economici și tehnologici. Este absolut necesar ca proteina să fie incoloră sau să producă, cel puțin, fibre care să poată fi albite. Semințele de bumbac, arahide și ricin, deși nu se găsesc în cantitățile în care se află celelalte produse vegetale, sînt demne de menționat ca materii prime pentru fibre.

XXI.3.2.1. Fibrele din zeină (Vicara)

Zeina se găsește în cantități însemnate în făina de porumb și este una din puținele proteine solubile în solvenți organici. Ea a fost izolată prima oară în anul 1829, dar fibre din ea nu s-au fabricat decât în 1935. Producția industrială a Vicarei a început la sfârșitul anului 1948.

Zeina se izolează din glutin prin extragere cu alcool izopropilic, fără ca ceilalți componenți aflați în făină să poată trece în soluție și deci să impurifice zeina. Proprietatea principală a zeinei este structura ei fibroasă, alături de o greutate moleculară mare. Zeina separată se dizolvă într-o soluție diluată de NaOH ($pH=11,3-12,3$), obținându-se o soluție viscoasă de filare căreia i se adaugă o cantitate mică de uree, cu scopul denaturării parțiale a proteinei și aldehydă formică. Soluția de filare care conține: 13% zeină, 0,3—0,4% hidroxid de sodiu, 0,5% aldehydă formică și 1,5% uree se lasă în repaos 48—72 ore, în care timp viscozitatea crește. Drept baie de filare se utilizează: 4,7% acid sulfuric, 3,1% acid acetic și 4,5% sulfat de zinc.

Panglica rezultată se supune formolării preliminare timp de 30 minute, într-o baie care conține 10% aldehydă formică, 5% sulfat de sodiu și 1% sulfat de amoniu, apoi fibrele sînt întinse cu 200—300% și se trece la tratarea lor suplimentară cu CH_2O sau la alt tratament, în scopul măririi stabilității fibrelor față de acțiunea apei fierbinți.

Vicara este o fibră netedă, moale, cu luciu moderat, de o culoare care variază de la crem la galben auriu. Lungimea de rupere este de 9—12 km. În stare umedă rezistența acestor fibre nu scade mai mult de 50—55%. Ea nu este termoplastică, avînd o rezistență excelentă la acțiunea căldurii uscate, timp îndelungat.

Conținutul Vicarei în acizi aminici este aproximativ constant, pH-ul fibrei se reglează la 3—4 înainte de expediere. Din punct de vedere a compoziției Vicara are:

10,0% alanină	25,0% leucină și izoleucină
30,0% acid glutamic	6,0% tirozina
8,0% fenil-alanină	9,0% proilină
1,0% cistină	2,5% metionină
8,5% alți amino acizi	

Vicara are o rezistență extraordinară la alcalii și este singura fibră proteică care se comportă astfel. Datorită acestei importante proprietăți, Vicara poate fi carbonizată, mercerizată, colorată cu coloranți acizi sau bazici la temperatură ridicată. Fibra nu este atacată de molii și de gîndaci și este foarte rezistentă la mușegai. Sub pămînt, timp de 7 zile a pierdut numai 10% din rezistența ei, în timp ce o țesătură analogă de bumbac s-a deteriorat complet.

Ea se lucrează în amestec cu bumbac sau viscoză în proporție de 30—40% fibre zeină în amestec.

XXI.3.2.2. Fibre din proteine de arahide

În arahide există 25—28% proteine, care se extrag cu o soluție de 0,1—0,2% sodă ($\text{pH}=8$). Soluția de filare conține 20—30% proteine și 0,5% NaOH. Filarea se face la 25—40 °C într-o baie care conține 1% H_2SO_4 și 25% Na_2SO_4 . Fibrele formate se supun tratării cu CH_2O , într-o soluție saturată de săruri și tratamentele ulterioare analoage acestora, care se fac și pentru alte fibre artificiale. Aceste fibre se produc sub denumirea de „Ardil” și au în principiu aceleași caracteristici ca și fibrele de caseină.

O altă varietate comercială de fibre din arahide este fibra Sarelon. Soluția apoasă de 18—20% proteine la care se adaugă ulei, agenți de emulsie și plastifianți, se dezaerează și filează prin metoda umedă într-o baie care conține: 5,0% H_2SO_4 , 20% Na_2SO_4 și 15% dextroză. Firul obținut este supus unei așa-zise vulcanizări cu ajutorul unei soluții apoase, menținută la 50 °C și conținând 10% Na_2SO_4 , 5% CH_2O și 3% H_2SO_4 . Firul astfel întărit este supus la două întinderi succesive, apoi o nouă întărire și o a treia întindere care duce la o alungire totală de 470%.

Ardilul și Sarelonul nu sînt atacate de molii, datorită aldehidei formice pe care o conține. Ele suportă bine acțiunea căldurii uscate, dar rezistența lor mecanică scade considerabil în stare umedă. Aceste fibre se vopsesc ușor cu ajutorul coloranților de lînă. Rezultate particulare bune s-au obținut fiind un amestec de 10% lînă, 45% viscoză și 45% Ardil.

XXI.3.2.3. Fibre proteice din soia

Fibra din soia este una dintre primele fibre fabricate plecînd de la proteine neanimale care au obținut o importanță comercială. Principalele faze în fabricarea fibrei de soia sînt următoarele:

Se începe prin extragerea uleiului din boabe de soia, prin intermediul solventilor și se obține o turtă de soia din care se extrage proteina cu o soluție de 0,1% sulfat de sodiu. Soluția obținută este clarificată prin filtrare sau prin centrifugare și se precipită proteina prin adaos de acid. Precipitatul obținut este spălat și uscat. Apoi se dizolvă pentru a obține o soluție viscoasă, de consistența melasei. Soluția maturată este trimisă sub presiune prin filieră în baia acidă de coagulare. Filamentele astfel obținute sînt depănate pe bobine sau pe tambure, în timp ce ele suferă o oarecare alungire în momentul depănării. Fibra este apoi întărită prin trecerea printr-o baie de formaldehidă uscată în anumite condiții de temperatură și umiditate, apoi tăiată la dimensiuni determinate este gata pentru expediție.

Rezistența fibrei de soia este egală cu 55% din aceea a unei calități corespunzătoare de lînă și cu 24% rezistența în stare umedă. Încălzită la 105 °C fibra de soia se îngălbenește, la fel ca cele din caseină animală Aralac și Lanital, deci această fibră nu este susceptibilă de a rezista la temperaturi ridicate. Fibrele proteice datorită asemănării cu lînă sînt în

unele privințe mai apreciate decât cele celulozice. Soluția poate fi amestecată cu soluții de viscoză gata de filare (20÷80 părți) și pot fi asociate una cu alta, pentru obținerea de fibre proteo-celulozice [535, 536].

XXI.3.2.4. Fibre proteice din ricin

Acestea se obțin printr-o agitare a unui amestec format din : aldehydă formică de 40%, 2 p ; glicerină, 2 p ; globulină din grăunțe de ricin, 25 p ; uree cristalizată, 30 p.

Dispersia proteinei se efectuează rapid și soluția este întâi filtrată și centrifugată, apoi dezaerată. Viscositatea soluției crește mult în cele patru zile care urmează și în care are loc maturația amestecului. Filarea are loc într-o baie de următoarea compoziție : sulfit de sodiu, 10 p ; acid acetic glacial, 5 p ; aldehydă formică de 40%, 2,5 p ; apă, 80 p. Filarea se face cu o viteză de 70—80 m/mm.

În diferite țări se fabrică fibre proteice animale și vegetale, cu următoarele denumiri comerciale : Ardil, Fibrolane (Anglia) ; Cazein, Lanital (Belgia) ; Merinova (Italia) ; Silicool (Japonia) ; Cazenka, Casalane (Olanda) ; Polana, Wipolan (Polonia) ; Soilon, Zycon, Caslon, Vicara, Azlon și Sarelon (S.U.A.).

XXII. Fibre artificiale de natură anorganică

XXII.1. Procedee tehnologice de obținere a fibrelor de sticlă

Fibrele de sticlă sînt fibre artificiale de origine minerală, ce fac trecerea între fibrele artificiale și cele sintetice [1].

Dat fiind faptul că în obținerea lor, omul intervine cu o serie de procese chimice, a dus la plasarea lor ca tehnologie printre fibrele artificiale.

Materia primă de plecare pentru fibrele de sticlă o constituie un amestec de siliciu, var, alcalii, magneziu și borax, care prin topire se transformă în bile calibrate cu diametru de 18—20 mm și greutatea de 10 g din care se pot fila 160 km fir. Această formă permite alimentarea regulată și uniformă a unui cuptor de topire cu încălzire electrică.

Din sticlă se fabrică în prezent mătase, vată de sticlă și fetru. La noi în țară se fabrică la Combinatul „Karl Marx“ vată de sticlă pentru izolații electrice, termice și fonice.

La obținerea fibrei de sticlă apte pentru produse textile se utilizează practic două procedee :

- 1 — obținerea fibrelor discontinui, Verane
- 2 — procedeul de obținere a firului continuu, Silione.

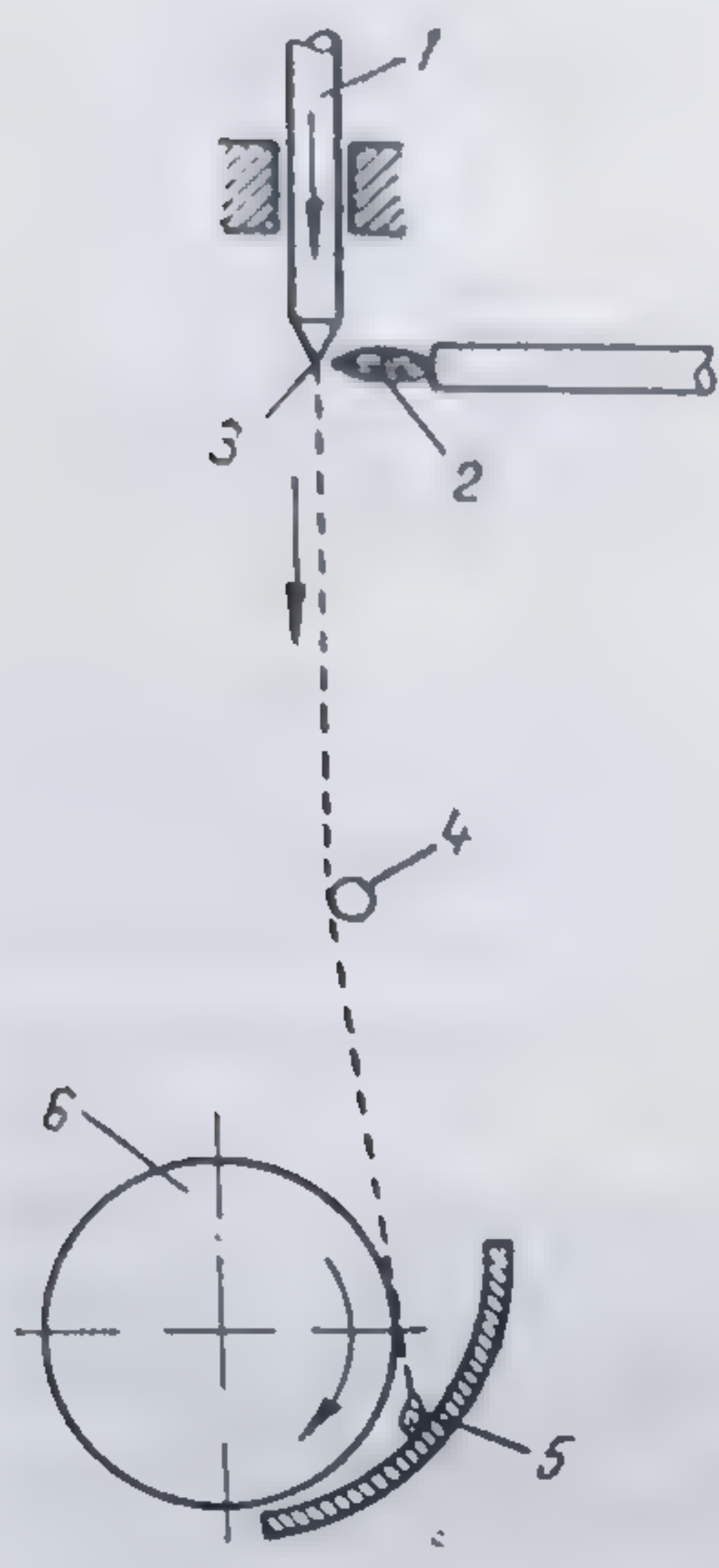


Fig. XXII.1. Schema instalației de obținere a vatei de sticlă:

1 — buncăr pentru materia primă; 2 — cuptorul de topire; 3 — filieră; 4 — orificii cu aer; 5 — liant; 6 — tambur pentru absorbția fibrei.

La ambele procedee se pleacă de la bilele calibrate, obținute inițial care apoi sînt retopite. Cuptorul de topire este confecționat din platină și prevăzut la partea inferioară cu filiere încălzite automat. Căzînd în cuptorul încins, bilele se topesc, iar prin orificiile filierei ies în afară șuvițe argintii de sticlă, care sînt prinse repede de o serie de tamburi rotativi și întinse. Schema de obținere a vatei de sticlă este reprezentată în fig. XXII.1.

Materia primă sub forma de bile calibrate din buncărul 1 este condusă la cuptorul 2 și topită. Masa topită se scurge sub formă de șuvițe fine prin orificiile filierei 3. Aceste șuvițe sînt preluate de înaltă presiune trimisă prin orificiile 4, smulse și tăiate sub formă de fibre de către tamburul 6, la care se adaugă liant din vasul 5. Fibrele astfel tratate trec în uscător din care ies apoi pe banda transportoare plăcile izolante. Forma finală a vatei de sticlă poate fi variată. Astfel se pot obține plăci subțiri de 25 mm sau groase de 152 mm, la densitate de $1,4 \text{ kg/m}^2$ — $53,7 \text{ kg/m}^2$, sau poate fi sub formă de lînă albă fibroasă fără liant.

În acest ultim caz, vata de sticlă este foarte ușoară, 1 m^3 cîntărind 25 kg. În mod normal într-un metru cub de sticlă la 40 litri sticlă sînt cuprinși 966 litri aer, fapt care determină capacitatea crescută de izolare.

Prepararea fibrelor de sticlă după procedeele amintite este redată schematic în fig. XXII.2, a, b.

Fibrele scurte „Verane” sau „Vistra” după denumirea din U.R.S.S. se obțin prin suflarea șuvițelor de sticlă ieșite din filieră cu aer de înaltă presiune sau cu aer comprimat obținîndu-se final fibră scurtă similară fibrei de bumbac. Această fibră cade într-o încăpere în care este uleiată, apoi uscată este trecută pe un tambur rotativ perforat pe suprafața căreia sub acțiunea vidului are loc aranjarea fibrelor sub formă de cojoc (rulare de fibre) care servește ca materie primă pentru producerea diferitelor tipuri de țesături de sticlă.

Firul continuu „Silione” se obține prin prinderea filamentelor ieșite din filiere pe o bobină cu o viteză liniară de 2—500 m/min. Cu cît viteza bobinei este mai mare cu atît se obține o fibră mai subțire. Filierele au un număr de 102 orificii, iar cele 102 filamente sînt ancolate în momentul reunirii în fir. Calitatea produsului depinde în mod direct de temperatura de curgere a masei topite și de viteza de alimentare a filierei care trebuie să fie constantă și egală cu debitul cuptorului de topire.

Se obțin fire aproape invizibile, care se aseamănă cu cele de mătase artificială celulozică. Aceste fire sînt de circa 50 de ori mai subțiri decît părul de om. Pentru a putea fi prelucrate cu mașini textile, este necesar ca diametrul lor să nu depășească 5μ .

XXII.2. Proprietățile fibrelor de sticlă

Cu cît firul de sticlă este mai subțire cu atît prezintă o rezistență mai mare (Tabelul XXII.1).

Cercetările efectuate în U.R.S.S., au dovedit că rezistența ridicată a fibrelor se realizează efectiv în structurile anizotrope, care permit rezolvarea celor mai importante probleme ale tehnicii actuale, pe care le ridică necesitățile crescînde de materiale de construcție care trebuie să fie ușoare și foarte rezistente.

Fibrele de sticlă au rezistență mare la rupere, modul ridicat de electricitate, higroscopicitate mică, proprietăți dielectrice bune, stabilitate chimică mare, rezistență la umiditate, neinflamabilitate etc. Rezistența la rupere a fibrelor de sticlă este de 10 ori mai mare decît a majorității

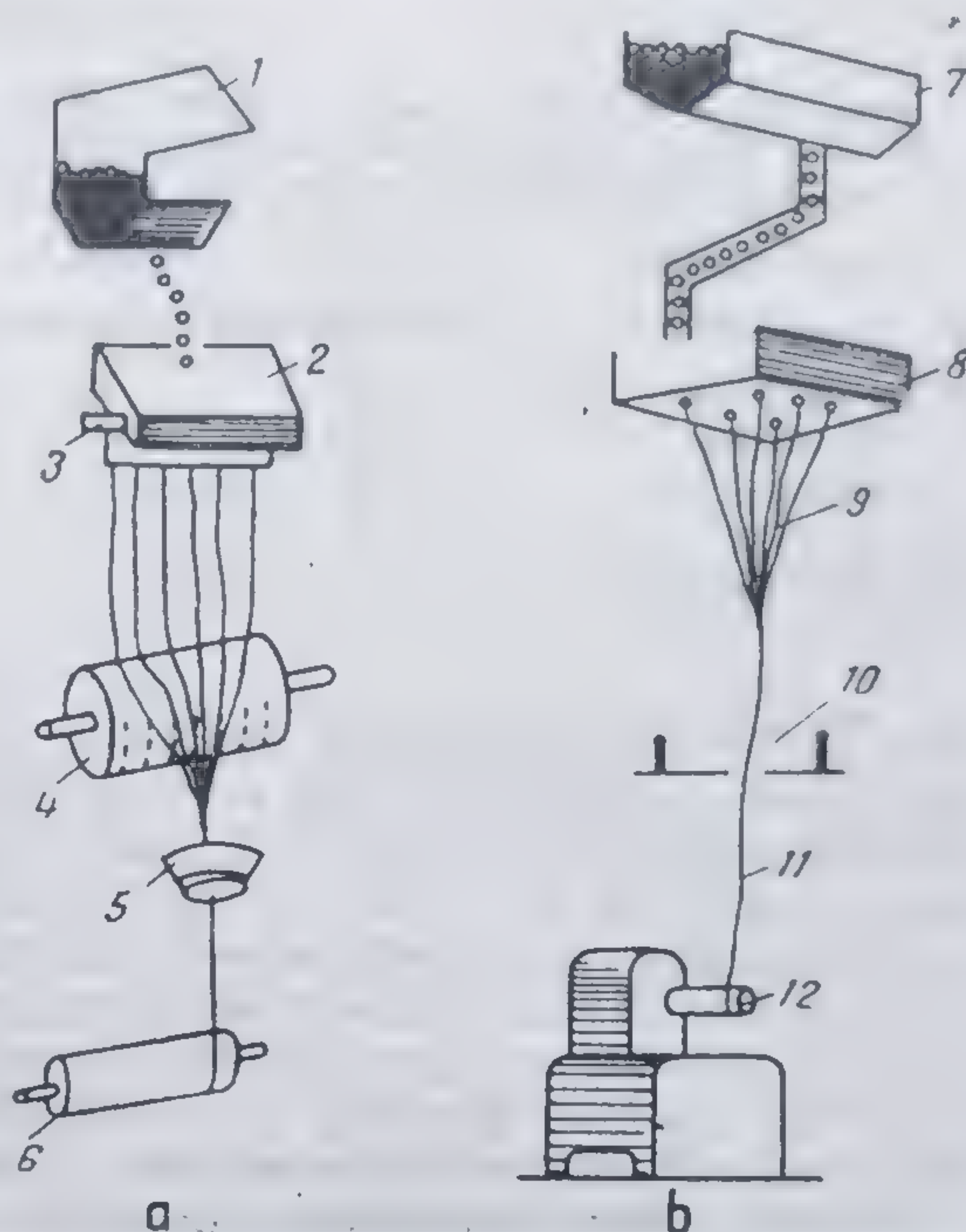


Fig. XXII.2. Schema preparării fibrelor de sticlă :

- a — procedeul discontinuu :
 1 — siloz cu bile de sticlă; 2 — cuptorul pentru topire;
 3 — aer comprimat; 4 — tambur pentru absorbția fibrei;
 5 — firul din fibre scurte; 6 — bobina de recepție;
 b — procedeul continuu :
 7 — siloz cu bile de sticlă; 8 — cuptor de topire; 9 — filamente continui; 10 — mănunchiul de filamente; 11 — firul de mătase din sticlă; 12 — cap de înfășurare.

TABELUL XXII.1

Rezistența la rupere a unor fibre, în kg/mm^2

Felul materialului	Diametrul probei filiforme, μ	Proba	
		groasă	filiformă
Sticlă de cuarț	3 — 6	6 — 8	1 000 — 2 500
Sticlă din silicați	2 — 6	4 — 6	200 — 600
Carbinol	3 — 6	2,4 — 2,8	50 — 80
Clorură de viniliden	15 — 20	2,8 — 4,9	28 — 38
Acetat de celuloză	15 — 20	5,3 — 8,7	15 — 20

TABELUL XXII.2

Compoziția chimică a sticlelor folosite pentru fibre, în procente de greutate

Substanța	sticlă nealcalină	sticlă alcalină
Bioxid de siliciu	54	71
Oxid de aluminiu	14	3
Anhidridă borică	10	—
Oxid de calciu	16	8
Oxid de magneziu	4	3
Oxid de natriu	2	15

fibrelor textile. S-a stabilit că rezistența fibrei de sticlă crește brusc cu micșorarea diametrului la o reducere a diametrului de la 20μ la 2μ , rezistența fibrei de sticlă crește de aproximativ 10 ori. Asupra rezistenței fibrelor, are o mare influență și compoziția chimică a sticlei (tabelul XXII.2).

Rezistența fibrelor de sticlă cu compoziție alcalină

este cu 20% mai mică decât rezistența fibrei cu compoziție nealcalină, în plus ea are o higroscopicitate ridicată, slabă stabilitate chimică și proprietăți dielectrice mult mai mici. De aceea, se folosește pentru fibre în special sticla nealcalină. În ultimul timp, sticla este folosită cu succes ca suport pentru creșterea rezistenței maselor plastice. Este necesar să se ia în considerație faptul că acțiunea umidității mediului înconjurător, egală cu acțiunea altor agenți agresivi, crește extraordinar de mult în urma mărimii suprafeței fibrelor de sticlă, în comparație cu sticla masivă. De exemplu, dintr-un cm^3 de sticlă care are o suprafață de 6 cm^2 , se pot trage 1 270 000 m fibră cu diametrul de 1μ , în care caz suprafața este egală cu $40\,000\text{ cm}^2$, adică o mărire considerabilă de 6 670 ori mai mare decât suprafața inițială. Influența agenților externi ca umiditatea atmosferică și alți agenți, asupra fibrelor de sticlă neprotejate se mărește în așa măsură, încât fibra se distruge extrem de repede. Prin păstrarea îndelungată a țesăturilor de sticlă în depozit și sub acțiunea umidității s-au observat cazuri spontane de distrugere a acestor țesături. Din această cauză problema protejării suprafeței fibrei de sticlă, în momentul producerii ei capătă o deosebită importanță. Această problemă este rezolvată cu succes de tehnologia de fabricație a fibrelor din sticlă după metoda structurilor anizotrope.

XXII.3. Tehnologia de fabricație a materialelor fibroase din sticlă cu structură anizotropă

Actualmente se fabrică materiale plastice rezistente pe suport de material textil din fibre de sticlă (țesături, panglici, fire). Rezistența materialelor plastice din sticlă se determină în primul rând prin rezistența structurii fibrelor din sticlă folosită pentru armarea lor.

Metoda structurilor anizotrope elimină dificultățile amintite în cazul fibrelor de sticlă Silione și Verane și deschide largi perspective pentru dezvoltarea producției de mase plastice. După această metodă, obținerea

produsului finit se reduce la o singură operație și anume obținerea furni-
rurilor (a stratificațiilor) din sticlă.

Instalația pentru obținerea placajului din fibre de sticlă se compune
dintr-o sobă electrică și un tambur de înfășurare. Soba electrică este
montată pe un cărucior care se poate deplasa paralel cu axul tamburului,
cu o viteză variabilă. Prin rotirea simultană a tobei de înfășurare și
mișcarea căruciorului cu cuptorul electric, se produce tragerea fibrelor
de sticlă din firele care formează partea inferioară a cuptorului. Aceste
fibre se depun paralel și acoperă întreaga suprafață a tamburului. Când
căruciorul ajunge la extremitatea tamburului, acestuia i se comunică
mișcarea în sens invers și astfel deasupra primului strat de fibră se
depune un nou strat, operația aceasta repetându-se. Îmbinarea acestor
două sisteme de mișcări permite obținerea placajului din fibră de sticlă
necesar suporturilor pentru mase plastice, cu o densitate de împachetare
mare. Simultan cu înfășurarea fibrelor pe tambur se produce și umezirea
cu liant care este trimis de un pulverizator, fixat pe cărucior.

În tabelul XXII.3 se prezintă schema tehnologică de fabricare a două
materiale identice după destinație.

TABELUL XXII.3

Schema tehnologică de fabricație a fibrei de sticlă

Procese de bază	Utilajele de bază
Structuri anizotrope	
Fabricarea fibrelor scurte	Cuptor electric cu pulverizator pentru umezire și tambur de înfășurare
Țesătură din sticlă impregnată	
Fabricarea fibrei elementare	Cuptor electric, dispozitiv de uleiare și înfășurare
Desfășurarea și răsucirea inițială a firului de sticlă	Mașini de desfășurat și de răsucit
Răsucirea firului de sticlă	Mașini de răsucit
Pregătirea urzelii	Mașini pentru urzit
Pregătirea bătăturii	Mașini pentru bătătură
Țesutul	Războaie de țesut
Spălarea și uscarea țesăturii	Mașini de spălat și camere de uscat
Sortarea și împachetarea	Mașini corespunzătoare
Impregnarea țesăturii	Mașini pentru impregnare

Din compararea datelor tabelului XXII.3 rezultă în mod evident
avantajele de bază ale fabricației fibrei scurte pe baza obținerii structu-
rilor anizotrope care se pot rezuma astfel :

— simplitatea procesului tehnologic de obținere ;

- evitarea formării unui parc de utilaj textil complicat ;
- reducerea necesarului de muncă fizică de aproximativ 10 ori, prin folosirea muncitorilor calificați într-o singură direcție ;
- scurtarea sensibilă a duratei ciclului de producție pentru prelucrarea materialului ;
- mărirea productivității muncii de 10—17 ori pentru produsele fabricate pe bază de fibră cu diametrul de 15—20 μ .

XXII.4. Domeniile de întrebuințare ale fibrelor de sticlă

Date fiind proprietățile excepționale ale fibrelor din sticlă acestea și-au găsit multiple întrebuințări, acolo unde pentru izolarea căldurii, frigului și zgomotului se cere să avem o cantitate importantă de fibre individuale.

După prelucrări speciale, fibrele de sticlă continui și discontinui se pot întrebuința ca :

- izolatoare electrice ;
- izolatoare calorice pentru vagoane, camioane și remorci ;
- țesături tehnice pentru filtrarea reactivilor chimici, acizi și baze, atât la rece cât și la cald ;
- sub formă de fire, rețele sau țesături pentru armarea rășinilor artificiale ;
- țesături nețesute (fibre impregnate) pentru întărirea hîrtiei, izolațiilor pentru apă, la poduri, șosele și fundații asociate cu asfalt și păcură, țesături decorative, curele, plăci sau piele artificiale.

La o temperatură normală banda de sticlă este de 25 de ori mai rezistentă decît aceea de azbest și de 6 ori mai rezistentă decît banda de bumbac. La 260° bumbacul arde, iar sticla și în aceste condiții, este de 28 de ori mai rezistentă decît azbestul.

Recent fibrele de sticlă și-au găsit aplicație în fabricarea hîrtiei, conferind acesteia o serie de avantaje importante, cum ar fi stabilitatea la căldură și la agenții chimici, faptul că nu prezintă fenomene de umflare în solvenți, că prezintă o suprafață activă mare la filtrări și în același timp posibilitatea unei filtrări mai fine.

Fibrele de sticlă impregnate cu rășini epoxidice, fenolice și siliconice, se utilizează ca înlocuitori ai metalelor în construcția avioanelor, a automobilelor etc.

În prezent se fabrică din fibre de sticlă sute de obiecte diferite, începînd cu curele de transmisie și cabluri și terminînd cu perdele ignifuge.

- evitarea formării unui parc de utilaj textil complicat ;
- reducerea necesarului de muncă fizică de aproximativ 10 ori, prin folosirea muncitorilor calificați într-o singură direcție ;
- scurtarea sensibilă a duratei ciclului de producție pentru prelucrarea materialului ;
- mărirea productivității muncii de 10—17 ori pentru produsele fabricate pe bază de fibră cu diametrul de 15—20 μ .

XXII.4. Domeniile de întrebuințare ale fibrelor de sticlă

Date fiind proprietățile excepționale ale fibrelor din sticlă acestea și-au găsit multiple întrebuințări, acolo unde pentru izolarea căldurii, frigului și zgomotului se cere să avem o cantitate importantă de fibre individuale.

După prelucrări speciale, fibrele de sticlă continui și discontinui se pot întrebuința ca :

- izolatoare electrice ;
- izolatoare calorice pentru vagoane, camioane și remorci ;
- țesături tehnice pentru filtrarea reactivilor chimici, acizi și baze, atât la rece cât și la cald ;
- sub formă de fire, rețele sau țesături pentru armarea rășinilor artificiale ;
- țesături nețesute (fibre impregnate) pentru întărirea hîrtiei, izolațiilor pentru apă, la poduri, șosele și fundații asociate cu asfalt și păcură, țesături decorative, curele, plăci sau piele artificiale.

La o temperatură normală banda de sticlă este de 25 de ori mai rezistentă decît aceea de azbest și de 6 ori mai rezistentă decît banda de bumbac. La 260° bumbacul arde, iar sticla și în aceste condiții, este de 28 de ori mai rezistentă decît azbestul.

Recent fibrele de sticlă și-au găsit aplicație în fabricarea hîrtiei, conferind acesteia o serie de avantaje importante, cum ar fi stabilitatea la căldură și la agenții chimici, faptul că nu prezintă fenomene de umflare în solvenți, că prezintă o suprafață activă mare la filtrări și în același timp posibilitatea unei filtrări mai fine.

Fibrele de sticlă impregnate cu rășini epoxidice, fenolice și siliconice, se utilizează ca înlocuitori ai metalelor în construcția avioanelor, a automobilelor etc.

În prezent se fabrică din fibre de sticlă sute de obiecte diferite, începînd cu curele de transmisie și cabluri și terminînd cu perdele ignifuge.

XXIII. Noi fibre chimice de origine minerală cu perspective de dezvoltare în viitor. Fibre carbon și fibre grafit

Filamentul de carbon folosit pentru prima oară de Thomas Edison în 1889, a fost dat uitării pînă în 1950, cînd americanii s-au interesat din nou de fibra carbon. Lucrul se explică prin faptul că însușirile deosebite ale acestei fibre cum ar fi stabilitatea la temperaturi ridicate, rezistență mecanică și greutate specifică scăzută prezintă un interes deosebit pentru domeniul tehnicii spațiale. Astfel, în 1969, au fost produse în S.U.A. aproape 100 tone fibre carbon din viscoză, 80% din această cantitate fiind utilizată pentru rachete. În Anglia se folosește cu succes din 1960, fibra carbon obținută din P.A.N., iar în Japonia încă din 1961, se obține fibră carbon din P.A.N., lignină, P.V.A. și smoală.

Fibrele carbon pot fi clasificate în două categorii: fibre produse la temperaturi sub 1 500 °C (fibra carbon deci fibra C) și fibre obținute la temperaturi de peste 2 000 °C (fibra grafit deci fibra G). Proprietățile acestor fibre sînt similare (rezistența la întindere 10 t/cm² și modulul de elasticitate 1 000 t/cm²). În caz că fibra G este grafitizată în condiții de tensiune, aceste caracteristici ating valori mult superioare, 15 t/cm² și 2 000 t/cm² respectiv, corespunzînd fibrei denumite „fibra G cu modul ridicat” [537].

Numărul extrem de mare de combinații pe care le formează carbonul se datorește tendinței atomilor de carbon de a se uni prin legături covalente puternice. Cînd legătura se produce în toate cele trei dimensiuni, rezultă structuri de tipul diamantului, în două dimensiuni de tipul grafitului și într-o singură dimensiune gama largă de combinații organice. Polimerii organici și sintetici sînt formați din catene suficient de lungi, iar fibrele sînt constituite din macromolecule filiforme. Fibrele de carbon care se produc în prezent pe scară industrială prezintă din punct de vedere microscopic structura fibrelor organice, în timp ce microstructura cristalină este de tipul grafitului.

Fibre de carbon pentru utilizări speciale de vîlăm redus, cum au fost filamentele lămpilor cu incandescență, sînt cunoscute de mult timp și erau obținute prin carbonizarea fără precauții speciale a fibrelor naturale sau artificiale. Proprietățile lor fizico-mecanice erau însă nesatisfăcătoare. În prezent, fabricarea fibrelor carbon s-a orientat către realizarea de fibre cu grad de orientare ridicat, plecînd de la fibre care posedă acest grad de orientare și evitînd cu strictețe ca în timpul procesului tehnologic să se producă dezorganizarea structurii inițiale.

Fibrele carbon se caracterizează prin termostabilitate ridicată, fiind obținute la temperaturi înalte și nu în toate cazurile această proprietate

este suficient de bine valorificată. Frecvent fibrele carbon se folosesc pentru armare, încorporate în diferite materiale plastice a căror termostabilitate este cu mult inferioară comparativ cu a fibrelor ceea ce limitează bineînțeles temperatura de utilizare. În prezent, se studiază încorporarea fibrelor, din acest motiv, în matrice metalice sau ceramice. Fibrele carbon au fost preparate aproximativ la începutul secolului plecând de la fibrele celulozice în condiții controlate de piroliză, în vederea utilizării ca filament în primele lămpi cu incandescență. De circa 10 ani s-au descoperit progresiv metode de fabricație a fibrelor carbon prezentând un ansamblu de caracteristici mecanice de nivel excepțional. Aceste studii s-au făcut în principal în S.U.A. asupra fibrelor obținute plecând de la celuloză, iar la începutul anilor 1960, japonezii au publicat un prim studiu teoretic foarte complet a pirolizei fibrelor sintetice. În Anglia [538] studiul pirolizei fibrelor acrilice a fost urmărit în mod activ și s-a pus la punct fibre de calitate excepțională, care sînt produse acum pe scară industrială pentru industria britanică. În Franța, grupul RHONE POULENC și CARBONE-LORRAINE au pus la punct produse de calitate standardelor internaționale.

Fibrele carbon rețin la stare macromoleculară, caracteristica unidimensională a fibrei organice precursoră, dar la scară micromoleculară structura cristalină este grafitică. Fibrele carbon cu rezistență și modul ridicat, au o structură superior orientată. Cotitura în dezvoltarea lor a avut loc cînd s-a descoperit un mijloc de conversie a moleculelor de polimer superior cimentate într-o fibră organică, în cristalele de grafit orientate, aceasta implică în mod obișnuit încălzirea pînă la cel puțin 1 500 °C. În cadrul procesului, macromoleculele organice sînt pirolizate pentru a îndepărta toate elementele cu excepția carbonului fără a perturba configurația catenei centrale de carbon. Condiția care trebuie îndeplinită de polimerul precursor este ca încălzit, să nu se topească înainte de descompunere. Această condiție este satisfăcută de doi polimeri și anume poli-acrilonitrilul și celuloza. În poliacrilonitril grupa cian foarte polară, dă forțe puternice dipol—dipol, care inhibă mișcarea moleculară. În celuloză, unitatea care se repetă este un alcool trihidric β -glucoză, astfel că forțele intermoleculare rezultă din interacțiunile de legare a hidrogenului, din grupele hidroxilice și catenele moleculare învecinate.

Cele mai importante materiale folosite în prezent pentru obținerea fibrei carbon sînt următoarele :

— celuloza care are avantajul că se carbonizează fără topire dar din cauza conținutului ridicat de oxigen, prezintă un randament scăzut la carbonizare (15—20%) și un aspect spongios deci sînt necesare condiții speciale de carbonizare ;

— fibrele P.A.N. special preparate se pot obține relativ ușor, iar din ele se fabrică fibre carbon cu randamente mai bune decît cele obținute din celuloză. Pretratate și tensionate, fibrele P.A.N. pot fi folosite pentru obținerea de fibre G cu modul ridicat ;

— smoala obținută prin piroliza petrolului la temperaturi de peste 900 °C și supusă la anumite tratamente fizico-chimice, este un produs solid la temperatura ordinară, bogat în carbon și hidrogen și ușor filabil. Fibra obținută este supusă unui tratament de suprafață și care permite încălzirea până la carbonizare (1 000—1 500 °C), evitându-se topirea. Fibra G se poate obține din fibra C. La fel, fibra G cu modul ridicat (procedeul Kureha).

— fibra carbon obținută din lignină are un preț de cost mai scăzut față de celelalte fibre și un proces de obținere mai simplu cu randamente mai ridicate. În Japonia se obține fibră carbon cu jumătate de preț față de S.U.A.

Lignina cu structură chimică încă inexact cunoscută, se dizolvă în alcalii, se amestecă cu P.V.A., ca liant, se filează prin procedeul uscat, se încălzește la circa 1 000 °C pentru a obține fibra G. Lignina prezintă avantajul față de celelalte materiale inițiale, că nu necesită o pretratare înainte de carbonizare, în scopul evitării topirii. Rezistența la temperaturi ridicate și la coroziune variază cu temperatura de carbonizare.

Fibra carbon este folosită pentru izolații termice ca și în industria chimică și în industria oțelului. Fibra C absoarbe radiațiile radio, iar fibra G le reflectă aceste însușiri sînt folosite la calculatoare în industria electronică și pentru încălzitoare plane. Cel mai important domeniu de aplicare a fibrei G este fabricarea de materiale mixte în care fibra C este combinată cu materiale plastice, cauciuc, metale și materiale ceramice. Se recomandă materialele plastice ce conțin fluor (politetrafluoretilenă). Materialele mixte se folosesc în special în părțile principale ale rachetelor care trebuie să fie foarte rezistente la temperaturi ridicate. Pentru ridicarea rezistenței la temperatură înaltă se folosesc materiale mixte, cu rășini fenolice sau siliconice, iar pentru mărirea rezistenței mecanice se folosesc rășini epoxi. În multe cazuri, materialele mixte conținînd carbon înlocuiesc metalele, avînd diverse aplicații industriale importante, limitate deocamdată de prețul încă ridicat.

Producătorii fibrelor de carbon sînt printre alții firmele engleze Fothergill and Harvey, care din 1970, au pus pe piață o țesătură de fibră carbon, care tratată cu rășină, e furnizată sub formă de material pre-impregnat. Grupul britanic Courtaulds pune pe piață în acest an o panglică mixtă fibră de sticlă-fibră carbon, care poate fi utilizată pentru obținerea poliesterilor aromați ca material de ranforsare.

O nouă fibră carbon comercială a fost lansată în cursul recenteii convenții americane de la Washington de către Grift-Loves Carbon Comp din New York, sub marca „Fortafil”. A fost prezentată capota unei mașini din rășină epoxi armată cu această fibră, greutatea ei fiind mai mică cu 50%. În prezent, se construiește chiar și un vas (șlep) cu fibre carbon ca material de ranforsare.

Fibrele grafit permit obținerea polimerilor stratificați care, pentru o greutate dată sînt evident mai rigide decît în cazul ranforsării cu fibre

ameala obținută prin piroliza petrolului la temperaturi de peste 900°C și supusă la anumite tratamente fizico-chimice, este un produs solid la temperatura ordinară, bogat în carbon și hidrogen și ușor filabil. Fibra obținută este supusă unui tratament de suprafață și care permite încălzirea până la carbonizare ($1000-1500^{\circ}\text{C}$), evitându-se topirea. Fibra G se poate obține din fibra C. La fel, fibra G cu modul ridicat (procedul Kureha).

— fibra carbon obținută din lignină are un preț de cost mai scăzut față de celelalte fibre și un proces de obținere mai simplu cu randamente mai ridicate. În Japonia se obține fibră carbon cu jumătate de preț față de S.U.A.

Lignina cu structură chimică încă inexact cunoscută, se dizolvă în alcalii, se amestecă cu P.V.A., ca liant, se filează prin procedul uscat, se încălzește la circa 1000°C pentru a obține fibra G. Lignina prezintă avantajul față de celelalte materiale inițiale, că nu necesită o pretratare înainte de carbonizare, în scopul evitării topirii. Rezistența la temperaturi ridicate și la coroziune variază cu temperatura de carbonizare.

Fibra carbon este folosită pentru izolații termice ca și în industria chimică și în industria oțelului. Fibra C absoarbe radiațiile radio, iar fibra G le reflectă aceste însușiri sînt folosite la calculatoare în industria electronică și pentru încălzitoare plane. Cel mai important domeniu de aplicare a fibrei G este fabricarea de materiale mixte în care fibra C este combinată cu materiale plastice, cauciuc, metale și materiale ceramice. Se recomandă materialele plastice ce conțin fluor (politetrafluoretilenă). Materialele mixte se folosesc în special în părțile principale ale rachetelor care trebuie să fie foarte rezistente la temperaturi ridicate. Pentru ridicarea rezistenței la temperatură înaltă se folosesc materiale mixte, cu rășini fenolice sau siliconice, iar pentru mărirea rezistenței mecanice se folosesc rășini epoxi. În multe cazuri, materialele mixte conținînd carbon înlocuiesc metalele, avînd diverse aplicații industriale importante, limitate deocamdată de prețul încă ridicat.

Producătorii fibrelor de carbon sînt printre alții firmele engleze Fothergill and Harvey, care din 1970, au pus pe piață o țesătură de fibră carbon, care tratată cu rășină, e furnizată sub formă de material pre-impregnat. Grupul britanic Courtaulds pune pe piață în acest an o panglică mixtă fibră de sticlă-fibră carbon, care poate fi utilizată pentru obținerea poliesterilor aromați ca material de ranforsare.

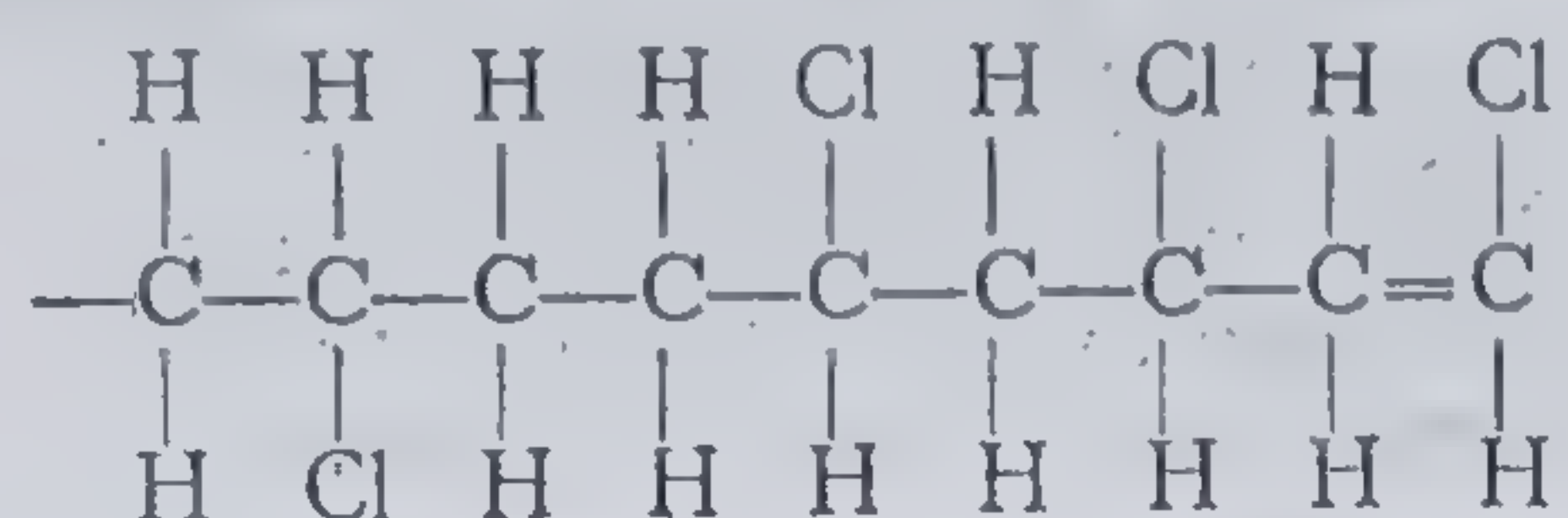
O nouă fibră carbon comercială a fost lansată în cursul recentei convenții americane de la Washington de către Grift-Loves Carbon Comp din New York, sub marca „Fortafil”. A fost prezentată capota unei mașini din rășină epoxi armată cu această fibră, greutatea ei fiind mai mică cu 50%. În prezent, se construiește chiar și un vas (șlep) cu fibre carbon ca material de ranforsare.

Fibrele grafit permit obținerea polimerilor stratificați care, pentru o greutate dată sînt evident mai rigide decît în cazul ranforsării cu fibre

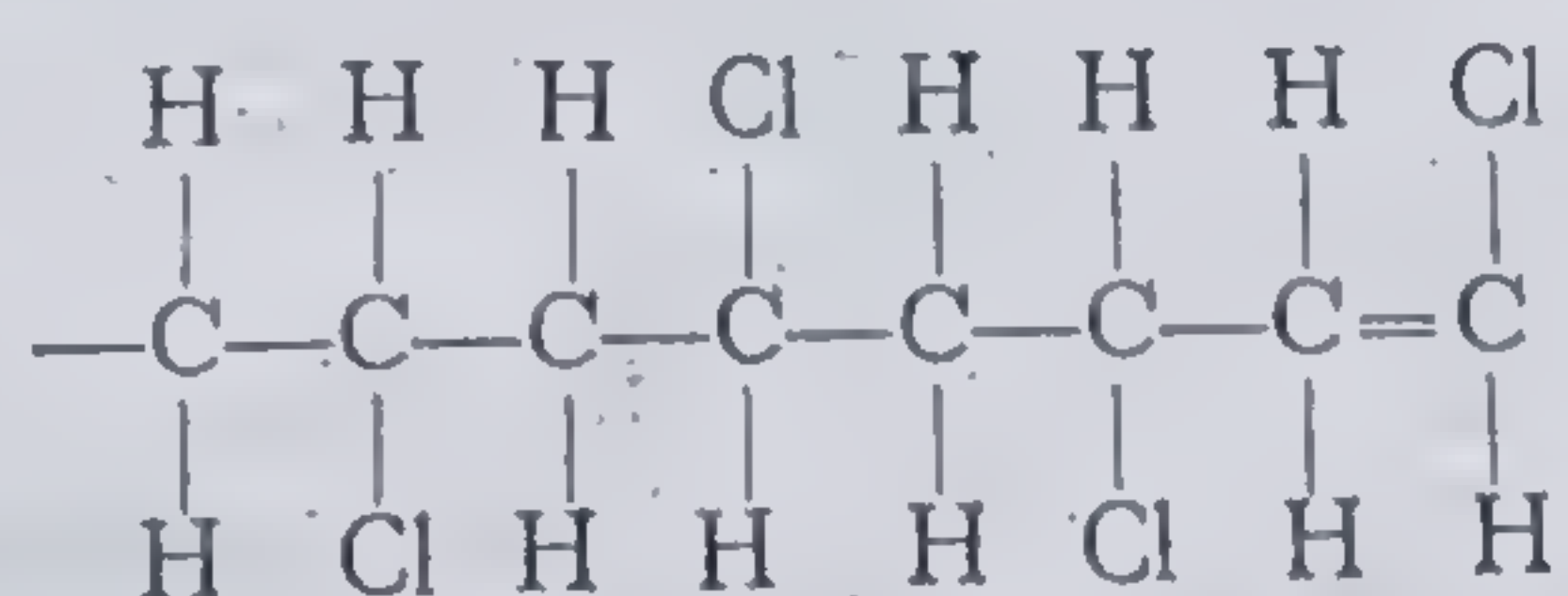
de sticlă. Produsele obținute astfel, depășesc cu mult, în ce privește raportul greutate/performanță, toate celelalte materiale clasice. Prețul lor ridicat le limitează utilizările, însă în unele domenii se aplică curent: aeronautică, industrie aerospațială, ambarcațiuni nautice de performanță etc. De exemplu vîslele echipei olimpice britanice sînt cu 30% mai ușoare, decît cele clasice, au o secțiune facială cu 25% mai mică și sînt cu 10% mai rigide.

O nouă clorofibră termorezistentă „Leavin“ se fabrică în Italia de la începutul anului 1967. Ea este o fibră cu structură moleculară sindiotactică, proprietate caracteristică care o diferențiază de alte clorofibre [539].

Importanța structurii tactice pentru proprietățile fizico-chimice a materiilor plastice și a fibrelor este bine cunoscută, în cazul polipropilenei izotactice (Moplen) și a fibrelor corespunzătoare (Meraklon, Herculon, Ulstron etc.), s-a reușit să se obțină o structură izotactică, deci o macromoleculă cu radicali CH_3 care sînt situați de fiecare parte a lanțului. Din punct de vedere al stereoregularității, structura sindiotactică este superioară celei izotactice, în această structură radicalii alternează regulat pe cele două laturi ale lanțului. Se pare că în cazul Leavinului prin scăderea treptată a temperaturii de polimerizare s-a obținut în locul structurii atactice sau dezordonate a clorofibrelor normale :



o structură sindiotactică :



în care radicalul clor alternează regulat pe ambele laturi ale lanțului. Această structură dă fibrei un aspect compact și o rezistență mecanică, termică și chimică mai mare. Referindu-se la caracteristicile exterioare fibra este produsă în 2,5 ; 3,5 ; 5,0 ; 12 ; 22 și 35 denieri (35 pentru covoare).

Leavinul prezintă o suprafață netedă și compactă, fără fisurații și porozități aparente, are un aspect foarte lucios și este de un alb agreabil. Fibra poate fi produsă cu aspect lucios, mat sau azuriu. Este o fibră de deformabilitate medie. Din acest punct de vedere putem clasifica fibrele semirigide (acrilice, poliesterice) în opoziție cu fibrele rigide, (în, bumbac) și cu fibrele ușor deformabile (lînă, acetat).

Modulul de elasticitate în stare uscată se găsește între valorile superioare ale fibrelor acrilice și cele ale clorofibrelor T și ameliorate. Pentru a obține o alungire de 1,1% trebuie să se exercite o forță de 0,4 g/den pentru acrilice, de 0,3 g/den pentru Leavin și clorofibre N, de 0,2 g/den pentru o clorofibră T și una ameliorată.

Modulul fibrei Leavin nu atinge valorile fibrelor acrilice și de lână, dar în același timp este superior modulului altor clorofibre în condițiuni normale, din această cauză este folosită pentru produse de îmbrăcăminte, pentru amestecul acestei fibre cu altele mai rezistente, foarte adesea cu lână, fibre acrilice etc.

Țesăturile Leavin (acrilice) sînt rezistente la flacără. Fibra permite o bună rezistență la abraziune și o comportare bună la rupere (fig. XXIII.1).

În privința comportării la șifonare, această fibră nouă se află aproape de nivelul fibrelor acrilice în comparație cu care se deformează mai ușor. Se speră ca să se amelioreze efectul de șifonare și aceasta va fi posibil prin termofixare sub tensiune la 120—140 °C. Fibra nu prezintă mari diferențe comparativ cu alte clorofibre, dar prezintă o tenacitate mai accentuată.

Structura sa mai ordonată determină o bună rezistență termică (stabilitate dimensională pînă la 130 °C) și rezistență la solvenți (se spală în tricloretilenă).

Comportarea dielectrică și încărcarea electrostatică arată că fibra Leavin posedă o acțiune analgezică, care se observă adesea în afecțiuni reumatice, posibilitatea de a fi tratată cu vapori sub presiune a făcut ca să fie folosită în spitale. Ca urmare a încărcării electrostatice aceste produse textile atrag praful și produc mici descărcări electrice și din această cauză există totuși rezerve în folosirea lor. În principiu, fibra Leavin, se vopsește cu coloranți de dispersie selecționați, care dau rezultate satisfăcătoare pentru toate nuanțele de la culorile pastel la nuanțe închise și se obține o bună aderență pe fibră. După șase luni de expunere la diferite condiții de mediu și lumină fibra nu și-a pierdut tenacitatea și este inferioară numai fibrelor acrilice, această fibră manifestă tendința de îngălbenire proprie multora dintre ele.

Combinarea fibrei Leavin cu fibre acrilice și cu lână este cea mai indicată pentru diverse produse textile.

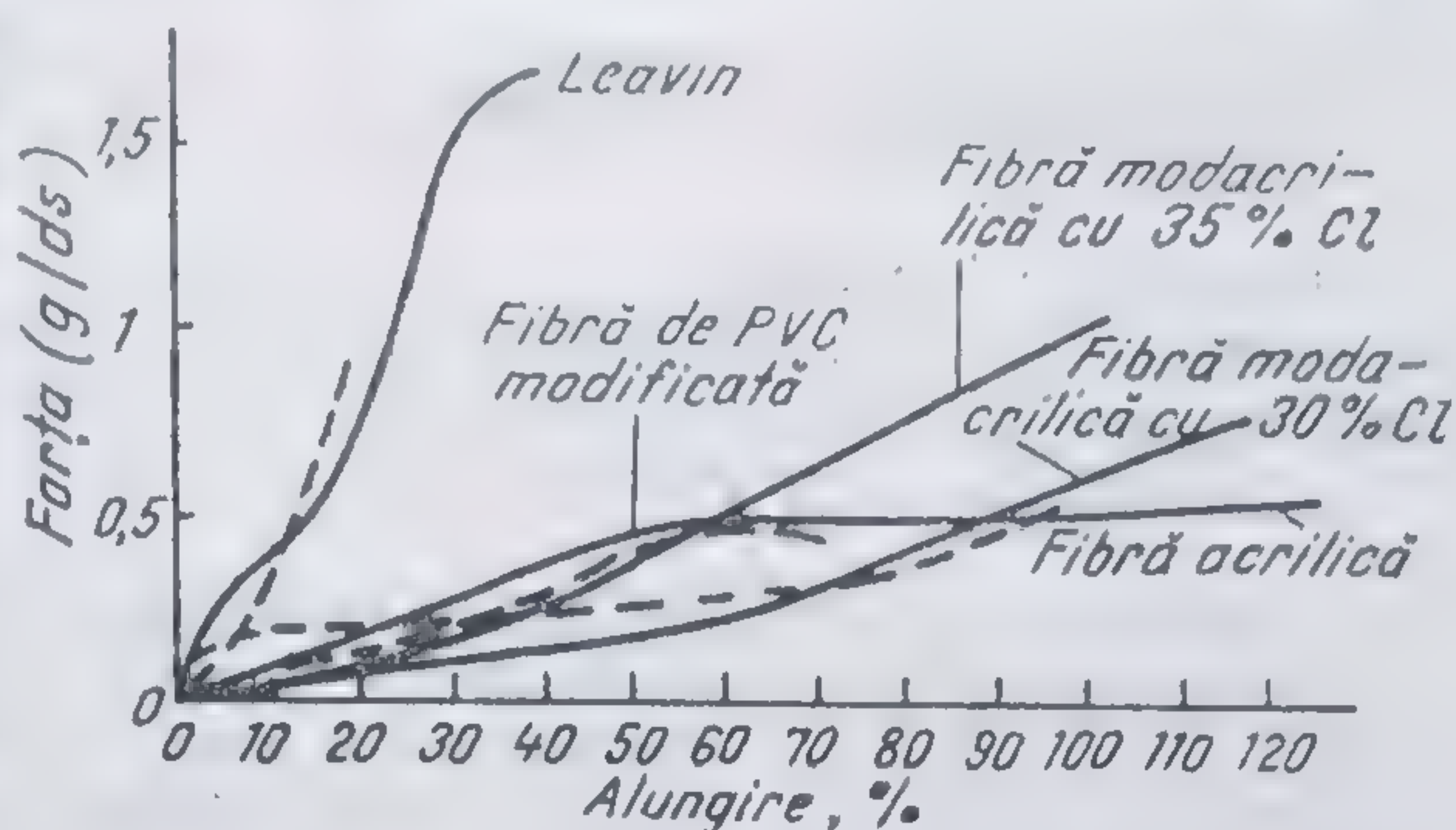


Fig. XXIII.1. Curbele sarcină-alungire pentru diverse fibre textile.

XXIII.1. Metode de fabricare

Progresele importante care s-au realizat în domeniul prelucrărilor la temperaturi înalte au influențat tehnologia de obținere a fibrelor rezistente la foc. Noile fibre sînt formate din carbon și se caracterizează prin termostabilitatea și rezistența chimică ridicată și prin faptul că nu se topesc.

La început, fibrele nu prezentau interes din cauza rezistenței mecanice reduse și sensibilității față de oxigen la temperaturi mari. Prin realizarea de fibre tip grafit, caracteristicile au fost mult îmbunătățite, în special rezistența la tracțiune ceea ce face ca fibrele să fie solicitate pentru numeroase domenii de utilizare.

Fibrele se pot fabrica prin patru procedee :

— Folosirea de electrozi de grafit într-un arc electric, în atmosferă de argon la presiunea de 92 at și temperatura de 3 900 °K ;

— Depunerea sub formă de fibre din faza de vapori prin descompunerea termică a produselor formate prin încălzirea cocsului de retortă sau a amestecului CH_4/H_2 ;

— Piroliză de fibre organice, denumite „polimer-precursor” ;

— Piroliză de asphalt, smoală, gudroane și alte produse similare.

Primele două procedee sînt complicate, randamentele sînt scăzute și drept urmare, nu se aplică în practică, spre deosebire de ultimele două [540].

Fibrele carbon se formează prin încălzirea fibrelor inițiale la 1 000—1 500 °C și conțin 90—95% carbon. Fibrele grafit se obțin prin piroliză de scurtă durată, la temperatură mai ridicată decît 2 500 °C, formîndu-se fibre grafit cu structură de monocristale.

Alegerea fibrelor inițiale pentru obținerea fibrelor C și G este limitată căci pentru formarea lor trebuie îndeplinite următoarele condiții :

— fibra inițială să sufere degradarea termică fără să intervină în timpul pirolizei o fază de topire. Dacă intervine o volatilizare sau o topire parțială înainte de carbonizare, fenomenul poate fi frecvent evitat prin oxidarea fibrelor la temperaturi cuprinse între 200—300 °C, căci prin aceasta se produce o reticulare ;

— pierderile prin piroliză de substanțe care conțin carbon trebuie să fie cît mai redusă, astfel încît să se mențină conținutul inițial de carbon ;

— fibra obținută trebuie să aibă proprietăți mecanice bune și un grad suficient de rigiditate. Aceste proprietăți se realizează prin etirarea fibrelor în perioada inițială de piroliză. Fibrele grafit de structuri monocristale cu diametre de 0,5—5 μ au cele mai mari rezistențe la tracțiune dintre toate fibrele (pînă la 2 100 kg/cm² și modulul de elasticitate pînă la $7 \cdot 10^6$ kg/cm²). Noile fibre grafit din fibre poliacrilonitrilice, cu diametru 7—8 μ ating rezistență la tracțiune de 2 400 kg/cm² și modulul de elasticitate de $4,9 \cdot 10^6$ kg/cm² față de 5 600 și respectiv $9,1 \cdot 10^4$ kg/cm² la fibrele inițiale. Sînt indicii că se vor atinge rezistența la tracțiune de 70 000 kg/cm² și modulul

XXIII.1. Metode de fabricare

Progresele importante care s-au realizat în domeniul prelucrărilor la temperaturi înalte au influențat tehnologia de obținere a fibrelor rezistente la foc. Noile fibre sînt formate din carbon și se caracterizează prin termostabilitatea și rezistența chimică ridicată și prin faptul că nu se topesc.

La început, fibrele nu prezentau interes din cauza rezistenței mecanice reduse și sensibilității față de oxigen la temperaturi mari. Prin realizarea de fibre tip grafit, caracteristicile au fost mult îmbunătățite, în special rezistența la tracțiune ceea ce face ca fibrele să fie solicitate pentru numeroase domenii de utilizare.

Fibrele se pot fabrica prin patru procedee :

- Folosirea de electrozi de grafit într-un arc electric, în atmosferă de argon la presiunea de 92 at și temperatura de 3 900 °K ;

- Depunerea sub formă de fibre din faza de vapori prin descompunerea termică a produselor formate prin încălzirea cocsului de retortă sau a amestecului CH_4/H_2 ;

- Piroliză de fibre organice, denumite „polimer-precursor ;

- Piroliză de asfalt, smoală, gudroane și alte produse similare.

Primele două procedee sînt complicate, randamentele sînt scăzute și drept urmare, nu se aplică în practică, spre deosebire de ultimele două [540].

Fibrele carbon se formează prin încălzirea fibrelor inițiale la 1 000—1 500 °C și conțin 90—95% carbon. Fibrele grafit se obțin prin piroliză de scurtă durată, la temperatură mai ridicată decît 2 500 °C, formîndu-se fibre grafit cu structură de monocristale.

Alegerea fibrelor inițiale pentru obținerea fibrelor C și G este limitată căci pentru formarea lor trebuie îndeplinite următoarele condiții :

- fibra inițială să sufere degradarea termică fără să intervină în timpul pirolizei o fază de topire. Dacă intervine o volatilizare sau o topire parțială înainte de carbonizare, fenomenul poate fi frecvent evitat prin oxidarea fibrelor la temperaturi cuprinse între 200—300 °C, căci prin aceasta se produce o reticulare ;

- pierderile prin piroliză de substanțe care conțin carbon trebuie să fie cît mai redusă, astfel încît să se mențină conținutul inițial de carbon ;

- fibra obținută trebuie să aibă proprietăți mecanice bune și un grad suficient de rigiditate. Aceste proprietăți se realizează prin etirarea fibrelor în perioada inițială de piroliză. Fibrele grafit de structuri monocristale cu diametre de 0,5—5 μ au cele mai mari rezistențe la tracțiune dintre toate fibrele (pînă la 2 100 kg/cm² și modulul de elasticitate pînă la $7 \cdot 10^6$ kg/cm²). Noile fibre grafit din fibre poliacrilonitrilice, cu diametru 7—8 μ ating rezistență la tracțiune de 2 400 kg/cm² și modulul de elasticitate de $4,9 \cdot 10^6$ kg/cm² față de 5 600 și respectiv $9,1 \cdot 10^4$ kg/cm² la fibrele inițiale. Sînt indicii că se vor atinge rezistența la tracțiune de 70 000 kg/cm² și modulul

de elasticitate de $7 \cdot 10^6$ kg/cm² la fibrele scurte de grafit. Raportat la aceeași greutate, fibrele grafit prezintă față de fibrele metalice avantaje extrem de mari.

XXIII.1.1. *Fabricarea fibrelor de carbon și grafit din fibre poliacrilonitrilice*

Diferitele procedee se deosebesc prin modul de conducere al pirolizei din punct de vedere al regimului termic aplicat (temperaturi și durata de piroliză). În procedeul R.A.E. fibrele poliacrilonitrilice se încălzesc în prezența aerului timp de 20 ore la 220 °C. În continuare, în atmosferă de hidrogen temperatura se menține 24 ore la 1 000 °C. După această fază rezistența la tracțiune a fibrei carbonizate este 18 000 kg/cm² și modulul de elasticitate $1,410^6$ kg/cm². Prin încălzire mai departe 2 ore la 2 500 °C în atmosferă de argon modulul de elasticitate crește la $3,5 \cdot 10^6$ kg/cm². Prin încălzire în continuare 15 min la 2 700 °C se ajunge la fibre cu rezistența la tracțiune de aproximativ 25 000 kg/cm² și modul de elasticitate $4,2 \cdot 10^6$ kg/cm². Caracteristicile fibrei inițiale influențează direct caracteristicile fibrei grafit și în special defectele inițiale, de exemplu eventuale fisuri. Există mai multe explicații ale mecanismului de piroliză, dar în toate cazurile se admite formarea de cicluri de șase atomi amplasate paralel cu direcția fibrelor. Formarea acestor straturi bine orientate este o consecință directă a etirării fibrelor în timpul pirolizei în domeniul temperaturilor cuprinse între 200 și 300 °C. Se supun de asemenea pirolizei la 850 °C fibrele celulozice pe care s-a grăfat acrilonitril.

XXIII.1.2. *Fabricarea fibrelor de carbon și grafit din fibre de celuloză regenerată*

În timpul pirolizei se succed următoarele faze : 1 — îndepărtarea apei adsorbite, 2 — scindarea apei legată structural, 3 — depolimerizarea cu scindarea legăturilor C—C și C—O din ciclu, însoțită de degajare de CO și CO₂, 4 — aromatizarea sau formarea de straturi cu structura grafitului. Prin diferite procedee de piroliză se obțin fibre cu rezistență la tracțiune cuprinsă între $26 \cdot 10^3$ — $35 \cdot 10^3$ kg/cm² și modul Young între $5,3 \cdot 10^6$ — $7 \cdot 10^6$ kg/cm². Fibrele se încălzesc lent și progresiv la 400 °C. Carbonizarea se completează la temperatura de peste 1 000 °C, iar grafitizarea se produce la 2 000 °C, fibra fiind constituită din 100% carbon. Un rol extrem de important îl joacă operația de etirare la 2 500 °C. La o etirare de 50%, modulul de elasticitate crește de la $1 \cdot 10^6$ la $4 \cdot 10^6$ kg/cm², iar rezistența la tracțiune de la 10 la $30 \cdot 10^3$ kg/cm². În alte procedee piroliza se realizează în atmosferă de acid clorhidric sau fibrele sînt impregnate în prealabil cu fosfat de amoniu.

XXIII.1.3. *Obținerea fibrelor carbon și grafit din alte tipuri de fibre*

Fibra carbon cristalină cu grad ridicat de orientare se obține prin încălzirea în atmosfera de HCl a firului de alcool polivinilic. Se procedează la o oxidare prealabilă, se dehidrogenează pînă la temperatura de 340 °C și se carbonizează la 1 000 °C. În timpul preoxidării se pierde aproximativ 25% din atomii de carbon. În schimb în operațiile de hidrogenare și carbonizare nu se mai constată pierderi. Rezistența la tracțiune este de 2 pînă la $9 \cdot 10^3$, iar modulul Young 1 pînă la $9 \cdot 10^5$ kg/cm².

Ca fibre inițiale se utilizează de asemenea poliamide aromatice sau poliamide. În vederea stabilizării, firele se oxidează în aer. Urmează carbonizarea între 915—1 010 °C și grafitizarea între 2 500—2 850 °C. Valorile rezistenței la tracțiune și a modulului sînt $4,7 \cdot 10^3$ kg/cm² și $0,8 \cdot 10^6$ kg/cm².

Alte fibre au fost obținute prin carbonizarea și grafitizarea fibrelor Kynol, a maselor fenolice, a ligninei, lînei și a hemicelulozelor.

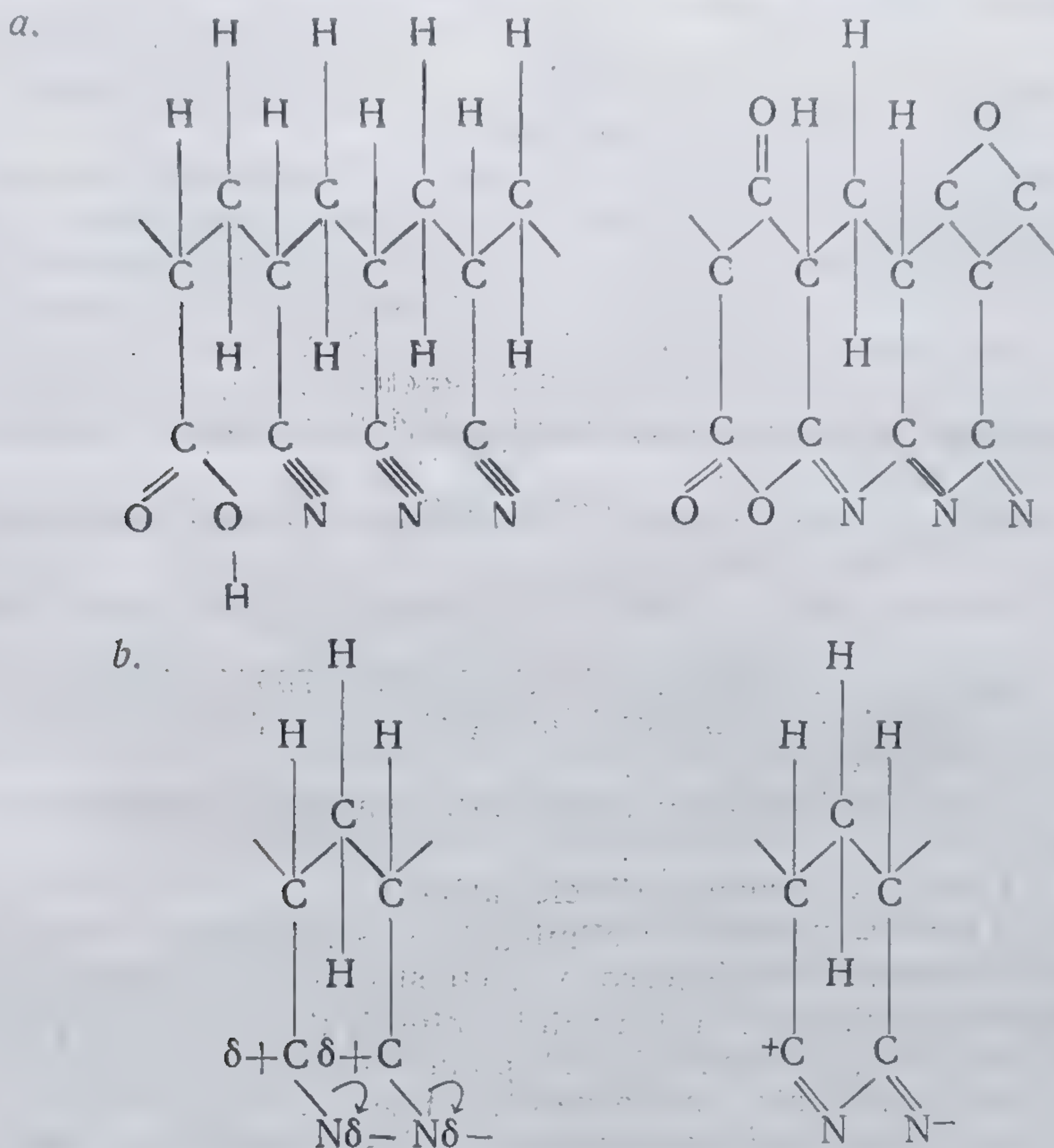
XXIII.1.4. *Obținerea fibrelor carbon și grafit din gudroane, smoală și policlorură de vinil în stare topită*

În procedeele care folosesc drept materie primă produsele care rezultă la piroliza policlorurii de vinil, polimerul se încălzește în atmosferă de azot la 400 °C. Produsele se mențin viscoase la 200 °C și se filează. Fibrele se carbonizează la 1 000 °C și prin aplicarea unei tensionări de 7,2 mg/den se realizează o creștere cu 40% a rezistenței la tracțiune și cu 25% a modulului de elasticitate. Prin încălzire progresivă la 1 350 °C, 2 200 °C și 2 600 °C și pînă la 3 000 °C se ajunge la grafitizarea completă a fibrelor. În cazul folosirii asfaltului de petrol ca materie primă, se încălzește la început la 380 °C în atmosferă de azot și ulterior în vid la 300—360 °C. Fibrele filate din topitură sînt supuse acțiunii unui amestec de aer și ozon la 60 °C, încălzite în aer pînă la 260 °C și carbonizate în atmosferă de azot la 1 000 °C. S-au fabricat fibre grafit cu modul Young $4 \cdot 9 \cdot 10^6$ kg/cm² și rezistență la tracțiune 28 000 kg/cm². Aceste valori sînt comparabile cu ale fibrelor grafit din fibre poliacrilonitrilice însă costul lor este sensibil mai scăzut [541].

XXIII.2. *Chimismul formării fibrelor carbon din poliacrilonitril și structura lor*

Mecanismul reacțiilor care se produc nu este decît parțial explicat, ținînd seama că intervine și complicația suplimentară că fibra inițială nu este o fibră 100% poliacrilonitril, ci un copolimer ternar care conține 6% acrilat de metil și încă un alt monomer vinilic care conferă afinitate pentru coloranți.

În prima fază (a) se produc reacții de oxidare, cu formare de produse intermediare care permit ciclizarea ulterioară (b), fără să aibă loc scindarea lanțurilor macromoleculare, după cum este redat mai jos :



Legăturile intermediare care se formează pe măsură ce se elimină azotul, hidrogenul și oxigenul, se urmăresc prin spectroscopie în infraroșu.

Polimerizarea acrilonitrilului, destinat fabricării de fibre se realizează în general printr-un mecanism cu radicali liberi, căci polimerizarea anionică conduce frecvent la obținerea de polimeri cu proprietăți tinctoriale colorați. Metoda aplicată conduce la polimeri cu structură atactică, ceea ce ușurează de altfel prelucrările ulterioare și vopsirea fibrelor, deși proprietățile fizico-mecanice sînt în oarecare măsură influențate defavorabil de această structură. Mai trebuie menționat faptul că poliacrilonitrilul este unul din puținii polimeri a cărui cristalinitate nu crește în operația de etirare.

Pentru ca în timpul încălzirii să se poată produce ciclizarea este necesar ca la polimerul atactic, funcțiile $-\text{CN}$ să sufere o rotație în jurul

legăturii —C—C astfel încât două funcții —CN de pe doi monomeri adiacenți să se poată apropia în suficientă măsură pentru a reacționa, fenomen care are loc efectiv în timpul oxidării prin încălzire la temperatură superioară punctului de tranziție de ordinul doi.

În timpul carbonizării progresive se formează și legături transversale care au drept rezultat creșterea modulului de elasticitate al fibrelor, conducând la structuri hexagonale de tipul grafitului.

Studiile cu microscopul electronic au scos în evidență o structură fibrilară cu fibrile cu diametrul de ordinul a 1 000 care se apropie de a fibrelor poliacrilonitrilice și care sînt legate prin microfibrile cu diametrul de numai 100 μ . Sarcina de rupere efectivă a fibrelor reprezintă numai a zecea parte din valoarea teoretică calculată pe baza energiilor de legătură interatomice. Aceasta se datorește lacunelor care există în structura fibrelor.

În rezumat, fenomenele care însoțesc formarea fibrelor carbon se pot prezenta în modul următor :

- Oxidarea în aer la 70—100 °C cu evitarea relaxării moleculare prin introducerea în forme rigide ;

- Oxidare în aer la 100—220 °C însoțită de reacții de ciclizare și oxidare ;

- Carbonizare în atmosferă inertă la 300—700 °C, însoțită de condensări și reticulări și de structuri hexagonale. Se elimină hidrogen, acid cianhidric și amoniac ;

- La 1 000 °C fibrele mai conțin 7% azot și o proporție redusă de hidrogen ;

- La 1 500 °C se formează fibrele carbon II ;

- La 1 800 °C—3 000 °C se elimină toate elementele în afara carbonului și se formează fibrele carbon I, cu structură cristalină de grafit.

În prezent se lucrează în domeniul obținerii de fibre carbon din fibre de alcool polivinilic, polibenzimidazol, poliamide, de poliamide aromatice. Fibrele trebuie stabilizate înainte de carbonizare. Fibrele carbon care rezultă se caracterizează prin valoarea mai redusă a sarcinii de rupere și a modulului decît la fibrele de carbon din fibre poliacrilonitrilice.

Fibrele se vor utiliza din ce în ce mai mult în domeniile speciale pentru care se cere rezistență specifică ridicată, rigiditate, la rezistență la obosire, la solicitări dinamice ridicate, termostabilitate, la temperaturi mari și coeficient de frecare redus. Utilizarea se impune în special pentru materiale și piese pentru care oțelul nu poate fi luat în considerație pentru armare din cauza greutateii sale specifice. În practică există posibilitatea de armare a tuturor materialelor plastice, cele mai frecvente aplicații referindu-se la rășini epoxidice, poliesterice, poliamidice și fenolice. Prin introducerea de aluminiu, cupru și nichel se obține în direcția fibrelor rezistențe de ordinul oțelului. La materialele plastice armate cu fibre de grafit se poate realiza întărirea laminatelor foarte groase pe baza încălzirii electrice prin efect Joule.

Materiale plastice armate cu fibre de grafit în proporție volumetrică de 50% sînt la fel de rigide ca materialele de oțel de aceleași dimensiuni, însă modulul de elasticitate este de cinci ori mai mare și deci deformările pe care le suferă sub o anumită sarcină sînt de cinci ori mai reduse. Umiditatea nu influențează proprietățile fibrelor de grafit și pentru unele aplicații se valorifică conductibilitatea lor electrică și termică. Materialele armate cu fibre de grafit își găsesc principalele aplicații în construcția de avioane și rachete care trebuie să reziste la solicitări mecanice și termice foarte ridicate. Pe măsura scăderii prețului de vînzare, utilizarea se va extinde și la alte domenii mai puțin pretențioase ca de exemplu construcții navale, cabluri, instalații chimice, construcții de autovehicule și diferite mașini pentru industria textilă.

XXIII.3. Tratamentele superficiale la care sînt supuse fibrele

Structura cristalină a fibrelor ca și porozitatea lor sînt perfect puse în evidență prin roentghenografie și microscopie electronică. Între proprietățile mecanice și morfologice ale fibrelor grafit și ale fibrelor poliacrilonitrilice există legături strînse. Modificarea structurii fibrelor carbonizate din fibre de celuloză regenerată în funcție de condițiile de piroliză a fost studiată pe baza caracteristicilor cristalografice. Greutatea specifică crește paralel cu axa fibrelor la începutul pirolizei, iar după descompunerea celulozei rămîne constantă. Structura microfibrilară inițială nu se modifică la temperaturi ridicate. În timpul pirolizei se formează pori cu diametrul 10—30 μ și lungime de 200 μ .

O deosebită importanță joacă îmbunătățirea caracteristicilor superficiale ale fibrelor în cadrul folosirii lor ca materiale de întărire pentru materialele plastice. Fibrele grafit sînt în mod obișnuit foarte prost umezite de solvenți și lianți. Suprafața neutră a fibrelor poate fi activată prin tratamente oxidative care introduc funcții acide. Prin aceasta se îmbunătățește adezivitatea fibrelor pe baza interacțiunilor posibile. Rezultate bune se obțin și prin tratamente cu alcoxilsilani și clorsilani. Astfel dacă fibrele grafit se oxidează într-un mediu apos cu NHO_3 , la fierbere ele conțin grupe hidroxilice cu care reacționează silanii.

Pentru a conferi fibrelor carbon și grafit rezistențe termice și mecanice foarte ridicate, ele se îmbracă cu carbură de siliciu și sub această formă costul lor se ridică. Rezistența devine încă și mai mare dacă se lasă să crească cristalele de carbură direct pe fibre. Fibrele grafit se protejează de asemenea cu wolfram (format din WFH_2 la $600^\circ C$) sau nichel. Dacă fibrele sînt tratate cu BCl_3H_2 se formează la suprafața lor carbură de bor. La început ia naștere un strat subțire de B_4C care prin continuarea tratamentului devine din ce în ce mai gros. Cele mai bune rezultate se obțin pentru conținutul de 50% B_4C , adică pentru fibre cu miezul din carbon și

în exterior cu un înveliș de carbură cu diametrul $10-11 \mu$, cu rezistență la tracțiune $14 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$, modul de elasticitate $3,5-4,9 \cdot 10^6 \text{ kg/cm}^2$, greutate specifică $2,17 \text{ g/cm}^3$.

XXIII.4. Tehnologia de fabricare a fibrelor carbon și grafit

În fabricarea fibrelor carbon se tinde, în principiu, ca rețeaua grafitică să fie orientată convenabil în raport cu axa fibrei. Modulul teoretic al cristalului de grafit, după axa Λ a celulelor hexagonale, este de circa $100\,000 \text{ kg/cm}^2$. Primele fibre carbon care au fost preparate au avut un modul de douăzeci de ori mai mic și cu toate progresele atinse, modulul actual nu depășește această valoare.

Procedeul discontinuu este în prezent procedeul cel mai utilizat și cuprinde trei stadii :

1. Se prepară prin filare, sculuri cu $10\,000$ filamente de fibră acrilică (Courtelle) care se fixează pe un cadru rigid asigurând sculurilor o anumită tensiune. Ansamblul este încălzit timp de 20 ore la 220°C . Filamentele se oxidează cu tendința de a se contracta și aceasta nu poate avea loc datorită rigidității cadrului, prin urmare orientarea moleculelor rămâne paralelă cu axa fibrei.

2. Sculurile sînt tăiate la extremități și sînt introduse într-un cuptor unde sînt încălzite timp de 24 ore la $1\,000^\circ\text{C}$ în atmosferă de hidrogen. Are loc piroliza fibrei cu eliminarea atomilor de hidrogen și azot sub forma unor substanțe volatile cu greutate moleculară mică (amoniac, acid cianhidric și apă). Acest tratament înjumătățește greutatea și diametrul fibrei pentru a da așa-numita fibră tip II.

3. În continuare are loc grafitizarea fibrei prin încălzire în atmosferă de argon timp de 2 ore, pentru a îmbunătăți proprietățile mecanice. Pentru a obține o rezistență la tracțiune bună și o alungire maximă grafitizarea va avea loc la temperatura de $1\,500^\circ\text{C}$, iar dacă se urmărește obținerea unor fibre rigide cu modulul lui Young ridicat se va ridica temperatura la $2\,500-3\,000^\circ\text{C}$. Fibra obținută este numită fibră tip I.

În S.U.A. fibrele de mătase artificială (materia primă folosită pentru fibre carbon) nu sînt etirate în faza de oxidare la 300°C , ci numai la cald, cînd dau deja structura grafitică, atomii de carbon nu sînt orientați după axa fibrei și proprietățile mecanice sînt puțin inferioare.

În Japonia societatea Nippon Kagaku a dezvoltat o nouă tehnologie pentru fabricarea fibrelor de carbon prin carbonizarea și grafitizarea ligninei care prezintă oarecare avantaje în raport cu utilizarea mătăsii artificiale și a poliacrilonitrilului [542, 543].

Carbonizarea se face la temperaturi între 100 și 400°C timp de 8 ore. Odată cu carbonizarea, radicalii funcționali $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, se re-

ticulează complet la peste 300 °C, chiar în atmosfera inertă și rezultă fibre de carbon foarte rezistente.

Randamentul este de 50%, față de 30% pentru mătasea artificială și 40% pentru poliacrilonitril permițând astfel reducerea prețului de cost.

Societatea japoneză Kurcha Chemical utilizează un procedeu diferit pentru obținerea fibrelor de carbon prin polimerizarea gudronului cu fenol sau rășini epoxi [542].

În procedeul continuu, tratamentul comportă trei faze. Pirogenarea are loc în cuptoare tubulare, iar materialul este purtat de un covor rulant. Ultima fază poate fi înlocuită printr-o călire brutală la 90 °C urmată de o uscare în atmosferă inertă. Instalația cu producție continuă se află în exploatare în Anglia și produc pale de fibre de carbon de 900 m lungime în mai multe sortimente.

Fibrele de carbon obținute prin aceste procedee au suprafața netedă. Majoritatea acestor fibre fiind folosite la realizarea materialelor compuse, este necesar ca să li se facă un tratament superficial în scopul de a le conferi o anumită rugozitate care să le mărească aderența la suport.

În acest scop se folosesc metode variate, de exemplu, încălzirea fibrelor în aer la temperaturi de 300—500 °C în vederea formării de grupe polare sau tratarea cu agenți de oxidare puternici cum ar fi soluțiile de hipoclorit și acid azotic concentrat.

XXIII.5. Situația economică a fibrelor carbon

Industria fibrelor de carbon este nouă și grupează puțini producători: Anglia, S.U.A. și Japonia.

Anglia este prima producătoare de fibre carbon cu o producție de 50—100 t/an. Fibrele produse de societatea Royal Alrocraft Estab, sînt comercializate prin societățile Courtaulds Ltd. Morganite și Rolls-Royce. În 1969 s-a creat o societate pentru construirea unei unități cu o capacitate de 500 t/an, după același procedeu. Firma I.C.I. intenționa să construiască o mare uzină de fibre carbon, însă după o analiză economică a renunțat, din cauza costului de investiții foarte înalt.

În S.U.A. cel mai mare producător este societatea Union Carbide. Societatea Whittaker Corp din Los Angeles creează cu societatea engleză Morgan Crucible o filială denumită Whittaker Morgan Corp, care va comercializa în S.U.A. fibrele fabricate în Anglia.

Societatea Great Lake Carbon va produce o fibră nouă „Forța Fil 5 Y” plecînd de la poliacrilonitril. Este un monofil continuu foarte fin.

Japonia dispune de patru producători, Nippon Carbon Co., Tokai Electrode, Nippon Kayaku și Kureha Chemical. Producția anuală este estimată la 70—80 t. Kureha Chemical a anunțat capacitatea de producție de 120 t/an.

În Franța, societatea Rhône Poulenc, cu Rhodiaceta și Carbone-Lorraine au realizat un acord pentru cercetarea și realizarea fibrelor carbon din fibre acrilice Crylon, fibre comercializate sub numele de Rigilor, utilizabile ca material de întărire în industria aeronautică. Prețul unei tone de fibre tip carbon este de 4 000 franci pentru fibre netratate și 4 500 franci pentru fibre tratate.

XXIII.6. Proprietățile și clasificarea noilor fibre

Fibrele carbonizate se diferențiază între ele prin proprietățile lor. Funcție de compoziția elementelor pot fi clasificate în următoarele grupe :

- parțial carbonizate ;
- carbon ;
- grafit.

Din grupa fibrelor parțial carbonizate fac parte fibre care conțin până la 90% C, din grupa fibrelor carbon : fibre cu un conținut de 91—98% C, fibra grafit cu peste 98% C.

În afară de clasificarea amintită, întâlnim diferite încercări după diferite criterii. De exemplu în S.U.A. și Japonia se deosebesc două tipuri de fibre :

- fibre carbon carbonizate la temperatură relativ scăzută ;
- fibre grafit obținute printr-o prelucrare suplimentară la temperaturi mai ridicate.

În Anglia fibrele sînt împărțite în trei tipuri :

- A — pentru utilizare generală ;
- HT — (high tensile) — cu rezistență la întinderea mărită ;
- HM — (high modulus) — grafitice.

În afară de aceasta, există încercări de clasificare a fibrelor în grupe, funcție de cantitatea de compuși volatili emanați în condiții date, funcție de proprietăți electrice etc.

Deși în general fibrele carbon sînt de culoare neagră, se poate observa că fibrele parțial carbonizate sînt mate, iar cele grafit au un luciu metalic. Proprietățile chimice și fizico-chimice depind de mulți factori de exemplu de compoziția chimică, condițiile de carbonizare, cantitatea și calitatea impurităților etc. Fibrele carbonizate se caracterizează printr-o rezistență mare la acțiunea unor substanțe ca acizi, alcali, diferiți solvenți cu excepția factorilor de oxigenare rezistența termică considerabilă, masă proprie scăzută, rezistență la întindere și un înalt modul de elasticitate. Unele proprietăți sînt arătate în tabelul XXIII.1.

O altă caracteristică este faptul că ele nu pierd rezistența inițială și forma la temperaturi de 1 600—1 700 °C, reacționează slab cu metalele topite și nu se umezesc în timpul încălzirii, nu emană gaze și se caracterizează printr-un coeficient de dilatație scăzut, sînt bune conducătoare termice și electrice.

TABELUL XXIII.1

Proprietățile fizice ale fibrei Courtelle și ale fibrelor carbon tip I și II

Proprietăți	Fibra Courtelle	Fibra carbon	
		tip I	tip II
Diametrul, μm	14	7,5	7,5
Densitate, kg/cm^3	1,15	2,00	1,75
Rezistență la tracțiune f , GN/m^2 *	0,34	1,72	2,76
Rezistență specifică la tracțiune, km	32	100	177
Modulul lui Young E , GN/m^2	0,36 (inițială)	410	280

* GN/m^2 — Giga Newton/ $\text{m}^2 = 0,101197 \times 10^9 \text{ kgf}/\text{m}^2$

Proprietățile fibrelor sînt dependente în mare măsură de structura fizică. Diametrul fibrelor grafit ($5\text{--}50 \mu$) este mult mai mic ca a fibrelor inițiale. Aceasta este în legătură cu creșterea densității lor în procesul de carbonizare.

XXIII.7. Utilizarea fibrelor carbon și grafit

Proprietățile excepționale ale fibrelor carbon fac ca utilizările să fie multiple. Țesături din fibre carbon pot fi folosite pentru filtrarea gazelor fierbinți, de exemplu gaze de post reacție în fabricarea negrului de fum. Țesăturile textile folosite pînă în prezent sînt foarte sensibile la solicitări termice, iar țesăturile din fibre de sticlă se caracterizează prin proprietăți de filtrare nesatisfăcătoare față de negru de fum. Țesăturile și tricoturile din fibre carbonizate pot fi folosite pentru filtrarea lichidelor chimice.

Se prevede o largă utilizare a fibrelor carbonizate în procesele electrochimice ca materiale pentru construcția membranelor conducătoare. Datorită unei bune conductivități termice și electrice pot fi folosite sub formă de conductori dielectrics porosi și în producția membranelor pentru desalinizarea apei de mare prin dializă.

Trebuie remarcat de asemeni faptul că sînt total abiologice și ușor sterilizabile. Deoarece fibrele carbon nu sînt supuse reconstrucției biologice pot fi folosite pentru fabricarea unor benzi transportoare în mine.

Prezintă interes și compoziția amestecurilor fibrelor carbonizate cu fibre de sticlă, care posedă o rezistență la 400°C la aer și de $3\,000^\circ\text{C}$ în atmosferă, indiferentă. Rezistența la acțiunea oxigenului poate fi mărită prin acoperirea suprafeței cu metale, carburi de metal sau rășini termorezistente. Se analizează și compunerea de fibre carbonizate și rășini epoxidice. Astfel de combinații au fost utilizate pentru fabricarea capetelor aripilor avionului „Corsair”, fabricat în S.U.A. În prezent se studiază posibilitatea de fabricare a tuturor suprafețelor portante, ceea ce ar reduce masa lor cu 50%.

Fibrele carbonizate pot fi folosite ca arzător în radianți pentru încălzirea detaliilor de rășini, ceea ce accelerează procesul de formare termică și ameliorează calitatea produsului. Acest mod de încălzire are o serie de calități, de exemplu căldura se degajă în interiorul pieselor, iar temperatura necesară pentru întărirea rășinii se produce foarte repede, în timp ce mediul înconjurător poate avea o altă temperatură, de exemplu de cameră.

Pentru materiale suport se folosesc țesături din fibre carbonizate. Tipul țesăturii folosite depinde de destinația ei, de exemplu țesături cu grad înalt de carbonizare (grafit) sînt folosite pentru producția de rachete și proiectile. Țesăturile grafit se folosesc pentru căptușirea camerelor de ardere și a țevelor de eșapament a motoarelor rachetelor.

Se presupune și posibilitatea de utilizare a combinațiilor din fibre carbonizate ca material de construcție în execuția turbinelor, țevelor și a altor elemente supuse acțiunii intensive a unor forțe necentrale și pentru construcția diferitelor instalații și aparatură chimică. În afară de acesta țesăturile carbonizate pot fi folosite ca conducte de tensiune înaltă, ca de exemplu cabluri în chirurgie, proteze de țesături și altele.

În concluzie, fibrele de grafit obținute prin piroliză și etirate în timpul pirolizei se caracterizează prin proprietăți mecanice foarte valoroase. Distrugerea structurii inițiale în timpul pirolizei poate fi evitată prin reticulare oxidativă cu oxigen. Este posibilă înlocuirea firelor sintetice sau artificiale ca materie primă prin gudroane cu mult mai economice. Prin formare de carburi la suprafața fibrelor, rezistența lor față de acțiunea oxigenului este îmbunătățită. Noile fibre grafit se comportă ca materiale de întărire de calitate excepțională [544].

XXIV. Utilizarea fibrelor chimice în domeniul papetar

În vederea conferirii anumitor caracteristici produselor finite din industria de hîrtie [545] sau a produselor nețesute care se aruncă după întrebuințare (pansamente, halate pentru pictori etc.) se consumă în ultimii ani cantități mereu crescînde de fibre chimice [546], în special fibre artificiale tip viscoză.

De fapt, celuloza are cea mai mică lungime din toate materialele fibroase luate în considerație și îngrădește în cazul amestecului cu fibre chimice finețea și lungimea lor la 20—25 mm, deși se poate găsi un remediu la aceasta prin procedeul Taxpa, elaborat de Curlator pentru amestecul de celuloză defibrată pe cale uscată cu fibre textile. Neîntrecută este însă moliuina amestecului de celuloză cu fibra scurtă tip viscoză, ceea ce explică creșterea cererii lor în domeniul medical [547]. A devenit astfel posibilă o nouă tehnică a pansamentelor care la rîndul ei a influențat măsurile me-

dicale care se iau, de exemplu în cazul arsurilor. Pe de altă parte mai sînt încă îndoieli cu privire la efectul fibrelor sintetice asupra rănilor deschise. Pe cînd cu cîțiva ani în urmă s-a raportat că fibrele P.V.C. cu coeficienți de frecare relativ ridicați, au o sarcină negativă care, cu excepția pacienților bolnavi de inimă, favorizează vindecarea rănilor [548], o comunicare apărută recent în presă arată că în anumite condiții, serul sangvin poate dizolva unele substanțe din clorura de vinil care pot fi toxice pentru piele [549].

XXIV.1. Utilizarea celofibrei în fabricarea hîrtiei

Principalele faze ale procesului tehnologic de obținere a celofibrelor sînt: preparăția chimică a viscozei, filarea și etirarea, tratarea, uscarea și balotarea [550]. Operația de tăiere se face fie înaintea tratării, fie după ea [1].

Cînd se privesc la microscop secțiuni transversale din celofibră tip viscoză se observă o serie de secțiuni neregulate, fiecare fibră posedînd mai multe loburi. Această formă duce la suprafețe de fir ce prezintă numeroase striuri de-a lungul axei. Datorită acestei structuri celofibra se leagă ușor de celuloză, iar adaosul de lianți permite o aderare mult mai ușoară decît în cazul unei fibre netede.

Celofibra are proprietatea de a se umfla în apă putînd absorbi pînă la 90 și chiar 100% apă, față de greutatea fibrei. Umflarea este practic instantanee și conferă fibrei o suplețe ridicată. Studiînd structura unei fibre de celofibră se observă că avem de a face cu domenii puțin orientate. Aceasta explică de ce încercările de măcinare a celofibrei nu au dus decît la scurtarea extremă a ei fără să se ajungă la o fibrilare.

Celofibrele se produc la grosimi variate de fir de la 1,5 la 40 denieri și diametre cuprinse între 11 și 60 μ m. Pentru a încorpora celofibră în hîrtie, operația cea mai importantă este dispersia fibrelor. La fabricarea hîrtiei se utilizează mai ales fibre cu diametru mic de 11 μ m. Este posibil dispersarea celofibrei în condițiile uzuale în fabricarea hîrtiei cînd lungimea fibrei nu depășește mai mult de 450—500 ori diametrul. Dacă dorim să dispersăm fibre mai lungi ca

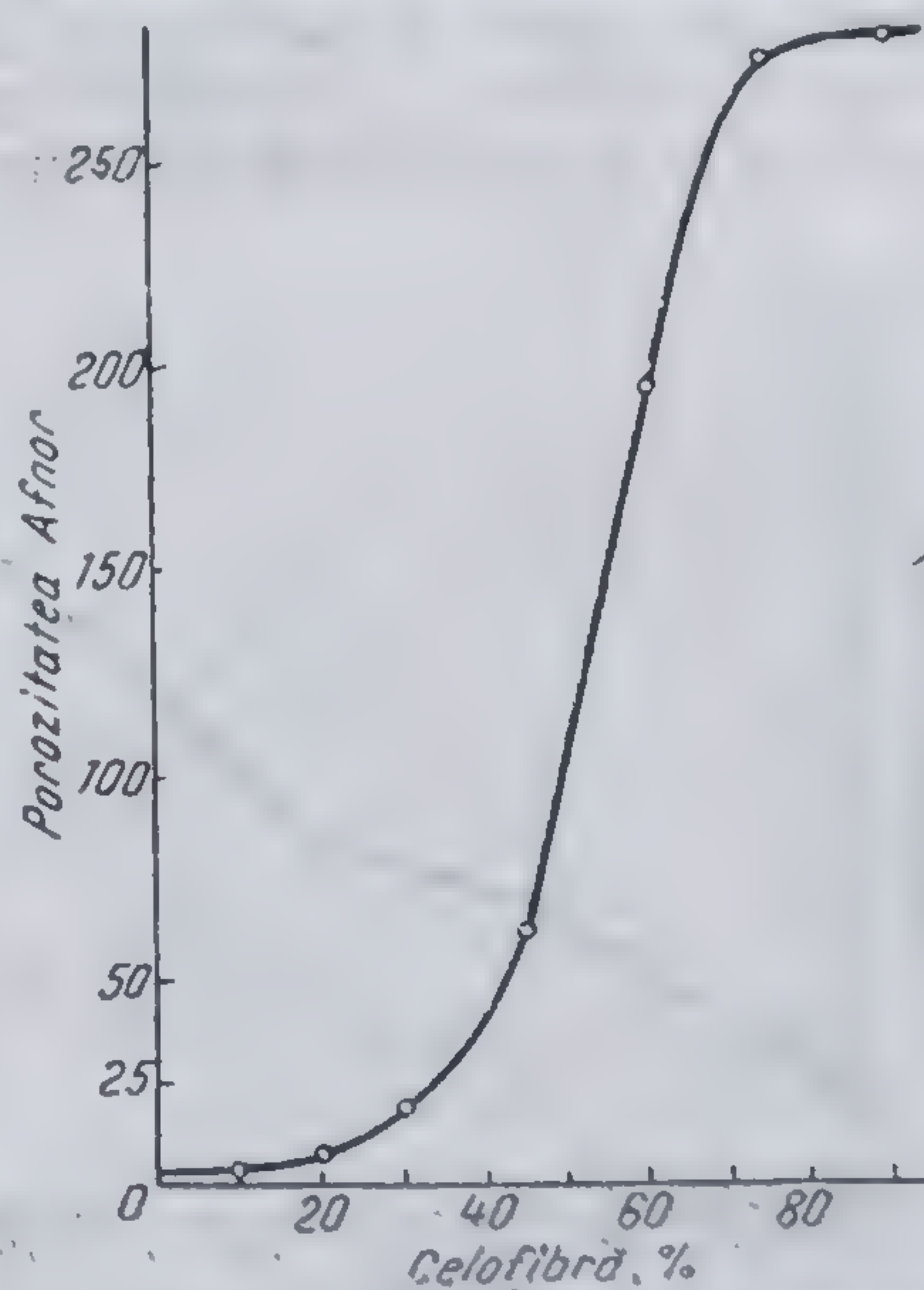


Fig. XXIV.1. Variațiile de porozitate a hîrtilor, funcție de conținutul în celofibră, în procente (celofibră de 3 den tăiată la lungimi de 5 mm și pastă Kraft de 63°SR).

de exemplu în cazul fabricării țesăturilor nețesute, trebuie fie să scădem consistența, fie să creștem viscozitatea mediului. În practică se utilizează frecvent combinarea celor două procedee.

Celofibrele colorate care conțin pigmenți, au o rezistență foarte bună la lumină și clor și se adaugă pentru a colora hîrțiile. Colorarea prin celofibra introdusă dă tente pastel, ușor degradé, foarte rezistente și ușor de reprodus și se realizează cu celofibră de 1,5 den pulverizată peste pasta de hîrtie în holendru.

XXIV.1.1. Proprietățile hîrtilor ce conțin și celofibră

Dacă se adaugă la o hîrtie fără material de umplere și fără clei celofibră, se obține o ușoară creștere a opacității și a dublelor îndoituri, o puternică îmbunătățire a porozității și tușeului. De asemenea crește și sfișierea destul de mult pentru a trece printr-un maxim cînd hîrtia conține circa 60% celofibră și apoi scade din nou. Lungimea de rupere și luciul scad în general cu creșterea adaosului de celofibră, rezultate bune obținîndu-se la procente sub 10%.

Hîrțiile cu material de umplere se comportă la fel exceptînd opacitatea. În adevăr celofibra scade puternic reținerea substanței de umplere și opacitatea scade în funcție de procentul de material de umplere reținut. Valorile absolute a diferitelor caracteristici (tușeu, lungime, de rupere, porozitate și luciu) depind în mare măsură de compoziția și gradul de măcinare a pastei de hîrtie utilizată.

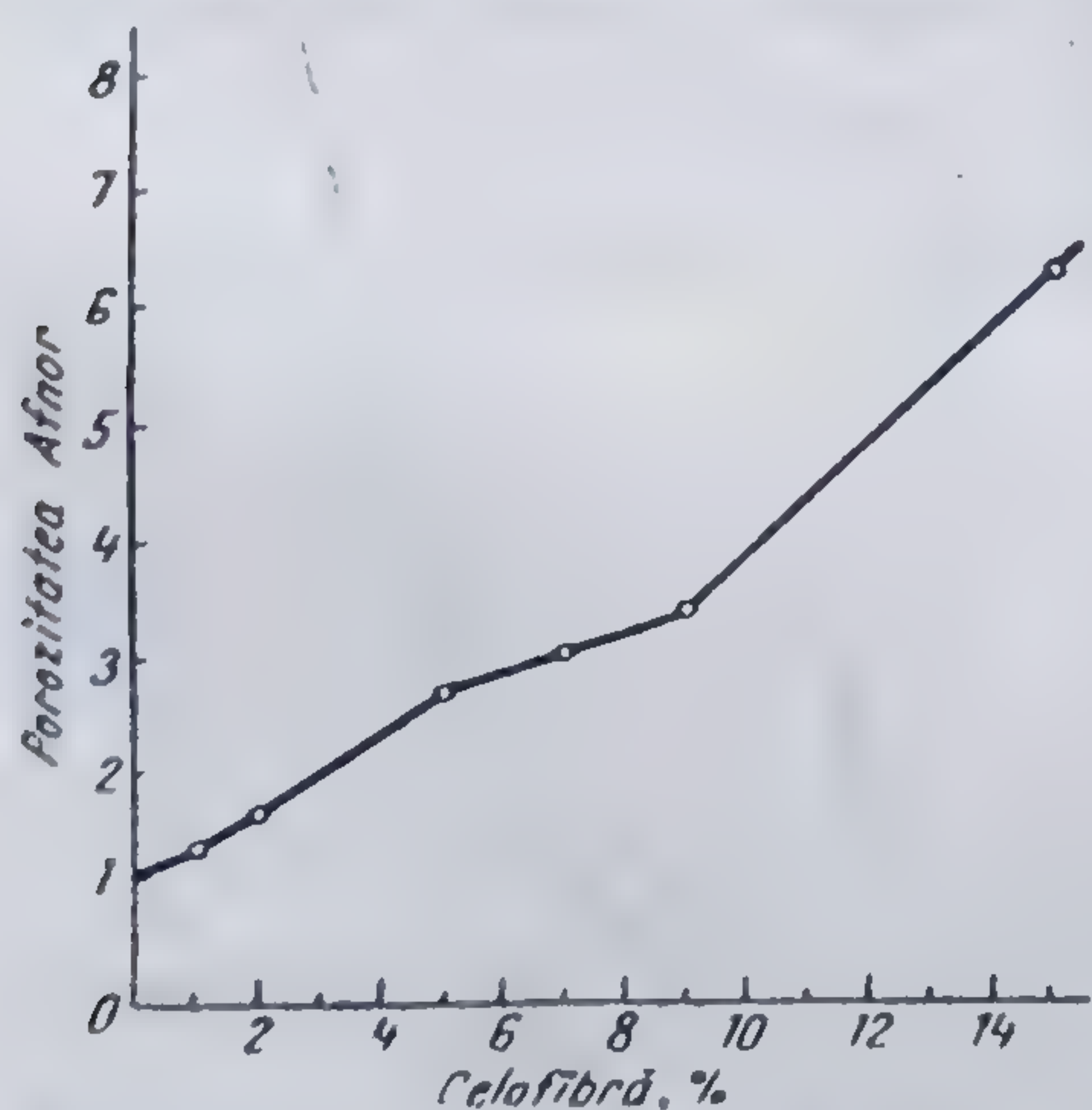


Fig. XXIV.2. Porozitatea unei hîrtii în funcție de procentajul de celofibră întrebuintat (celofibră 3 den, 5 mm și pastă Kraft 58 °SR).

Variațiile porozității hîrtiei funcție de procentul de celofibră sînt reprezentate în fig. XXIV.2 și XXIV.3. Se utilizează în acest scop o celofibră de 3 den care este tăiată pentru aceste încercări de 5 mm lungime și se amestecă cu pastă kraft albită măcinată la 63 °SR pentru probele din figura XXIV.2, și cu pastă kraft măcinată la 58 °SR pentru probele efectuate cu adaosuri mai mici de celofibră, reprezentate în fig. XXIV.3. Din fig. XXIV.2 reiese că este posibil să se obțină prin adaos de celofibră porozități extrem de mari. În realitate se întîlnesc rar porozități care să depășească 50 AFNOR [545], ceea ce corespunde la mai mult de 40% celofibră în hîrtii. Majoritatea hîrtilor trebuie să aibă o porozitate

mai redusă, de ordinul a 4—6 AFNOR, care se obțin la procente de celofibră mai mici. După cum reiese din fig. XXIV.3, la adaos de 10% celofibră porozitatea hîrtiei crește de 4 ori.

Figura XXIV.4 reprezintă variațiile sfișierii și a tușeului funcție de procentul de celofibră. Se observă din grafice că maximum de sfișiere obținut se situează la un adaos de 60% celofibră și valoarea este de 4 ori mai mare decît la hîrtia ce nu conține celofibră. Diferitele caracteristici sînt influențate de cantitatea, titrul și lungimea de tăiere a celofibrei utilizate (fig. XXIV.5, XXIV.6, XXIV.7). La probele analizate în aceste 3 figuri

s-a utilizat ca pastă pentru hîrtie un amestec de 40% pastă kraft albită, măcinată la 62 °SR și 60% pastă din linters albit măcinat la 22 °SR.

Proprietățile urmărite în cele trei grafice sînt tușeul, lungimea de rupere, porozitatea AFNOR și luciul. Înlocuind în fig. XXIV.5, 6,1—25%

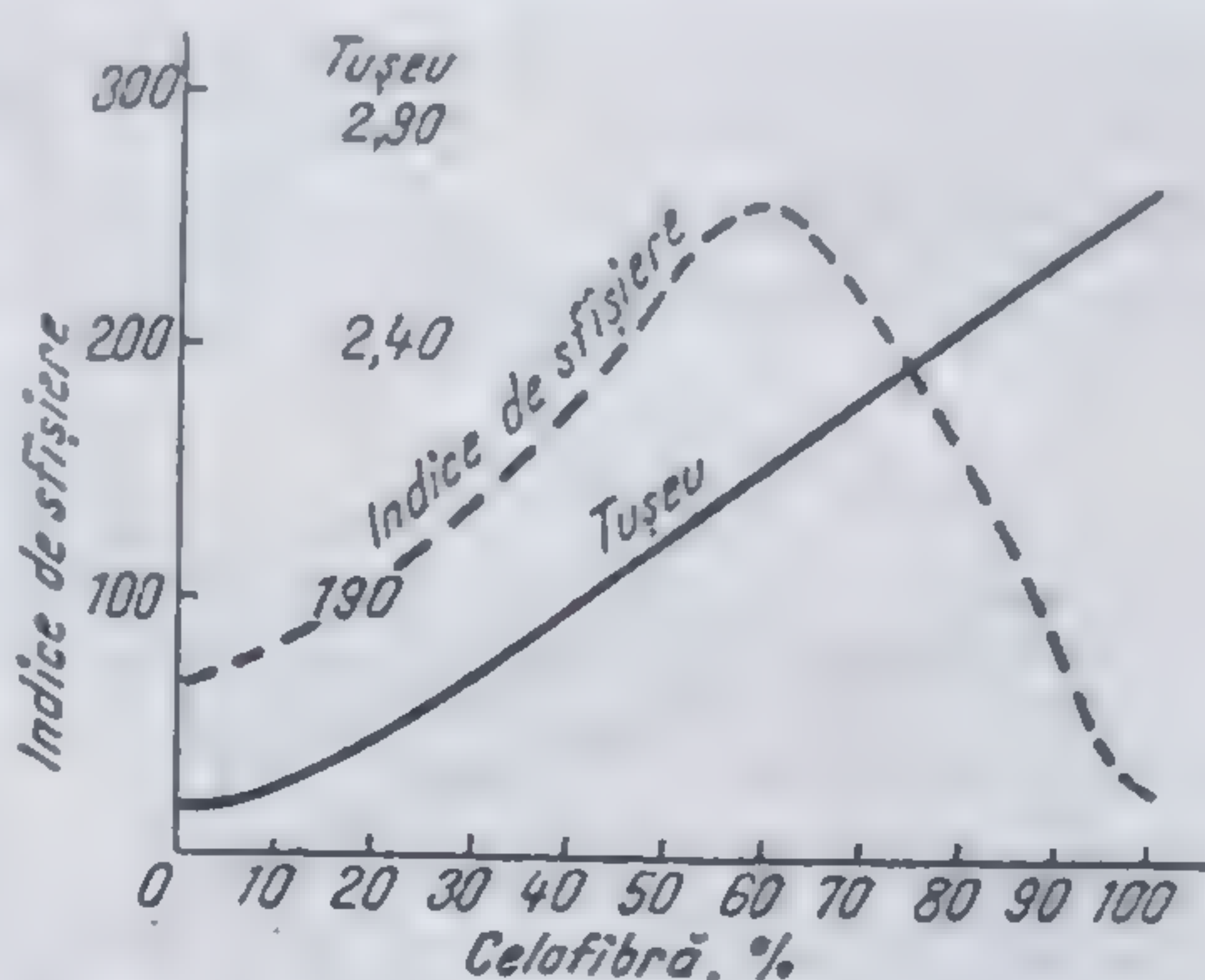


Fig. XXIV.3. Indicele de sfișiere și tușeul unei hîrtii funcție de procentul de celofibră (pasta de hîrtie: 50% fibre lungi și 50% fibre scurte; celofibra de 1,5 den finețe și 5 mm lungime).

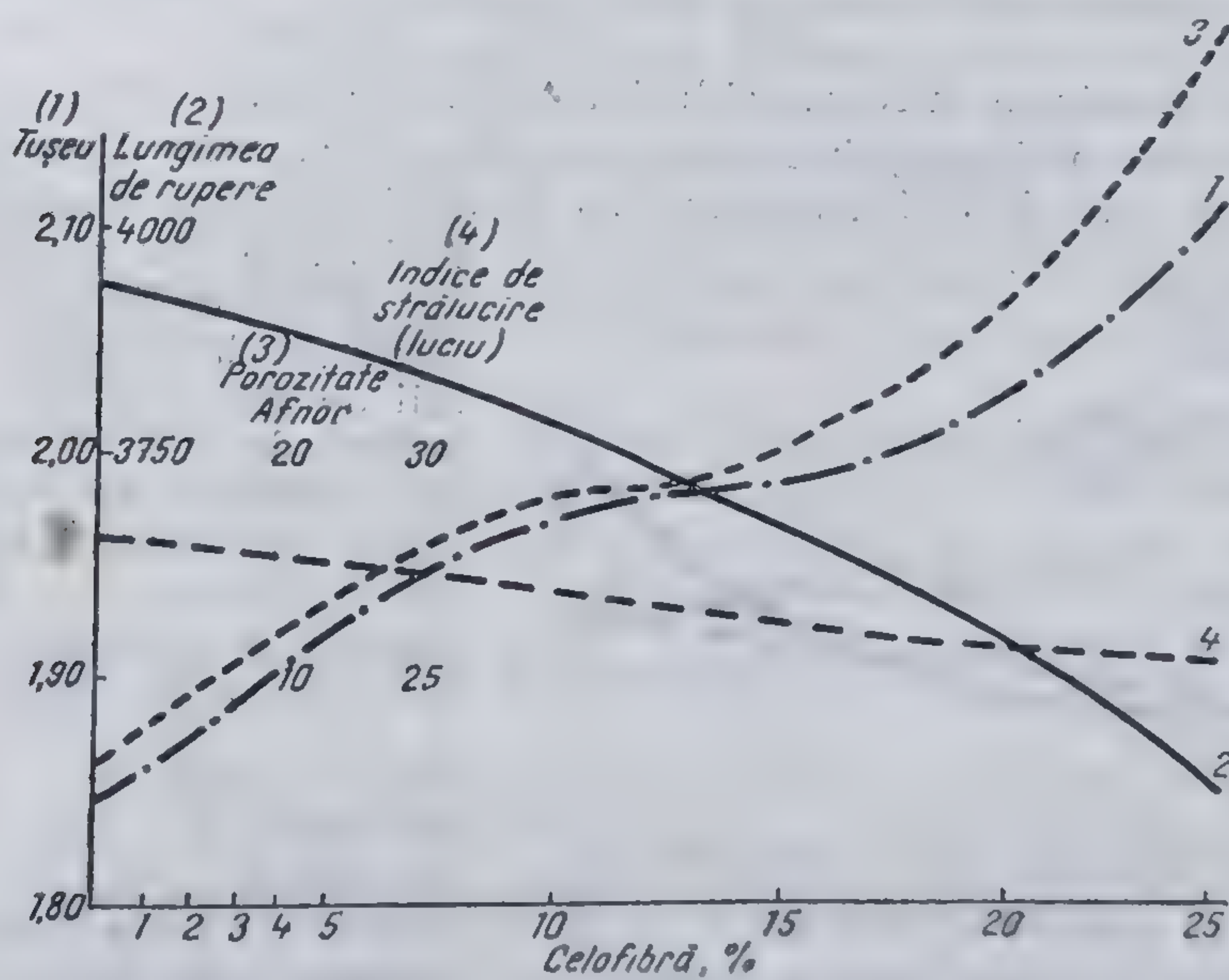


Fig. XXIV.4. Influența adaosului de celofibră (celofibră de 3 den și 5 mm).

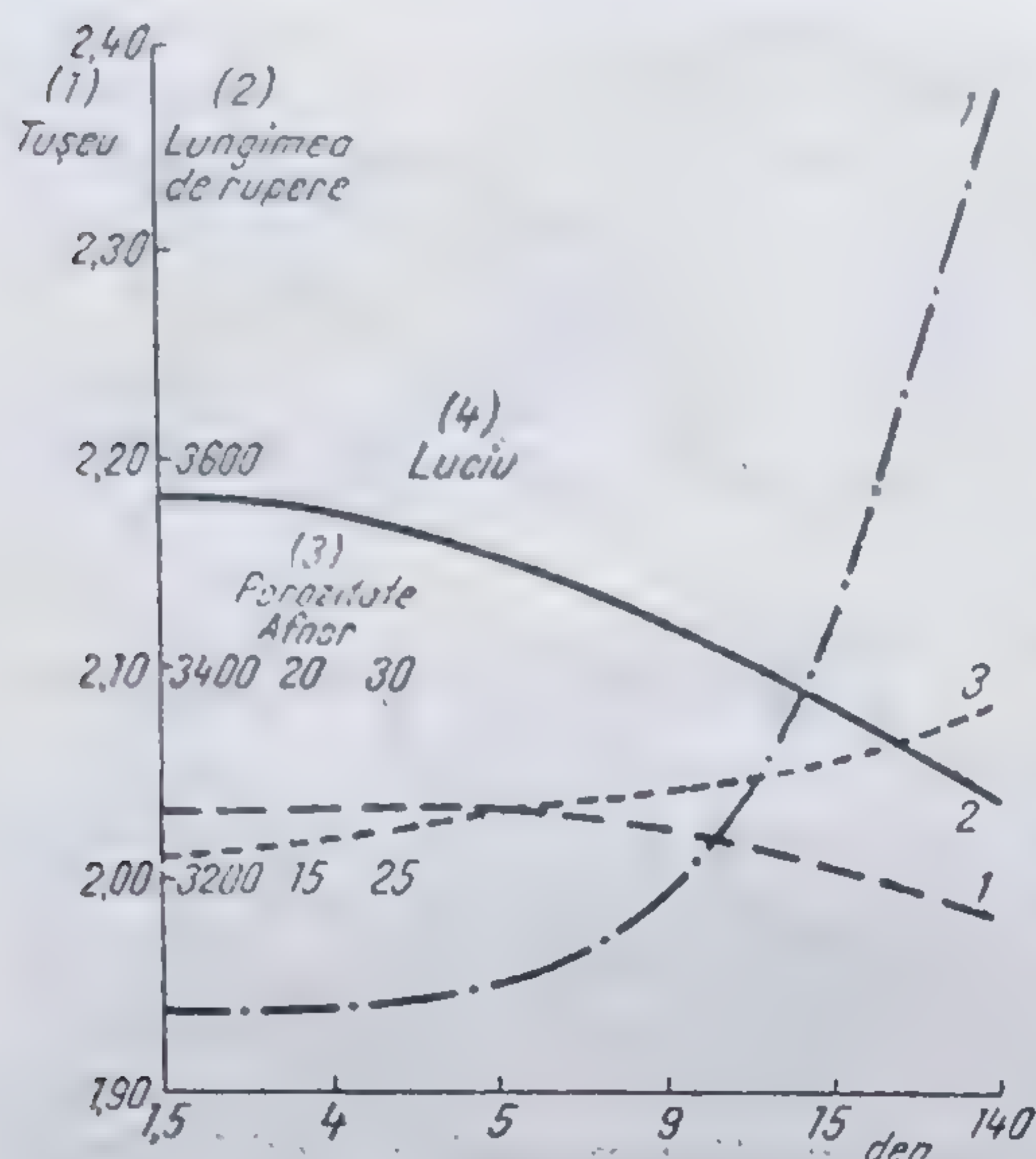


Fig. XXIV.5. Influența finetei celofibrei (10% celofibră tăiată la 5 mm).

XXIV.5). Rezultă din aceasta că este avantajos să se utilizeze celofibră fină atunci când dorim să reglăm porozitatea unei hîrtii, întrucît celelalte proprietăți (lungimea de rupere și luciul) cunosc o scădere redusă.

Rezultatele obținute prin înlocuirea a 10% din amestecul pentru hîrtie cu 10% celofibră de 3 den grosime, cu lungimi de tăiere cuprinse între

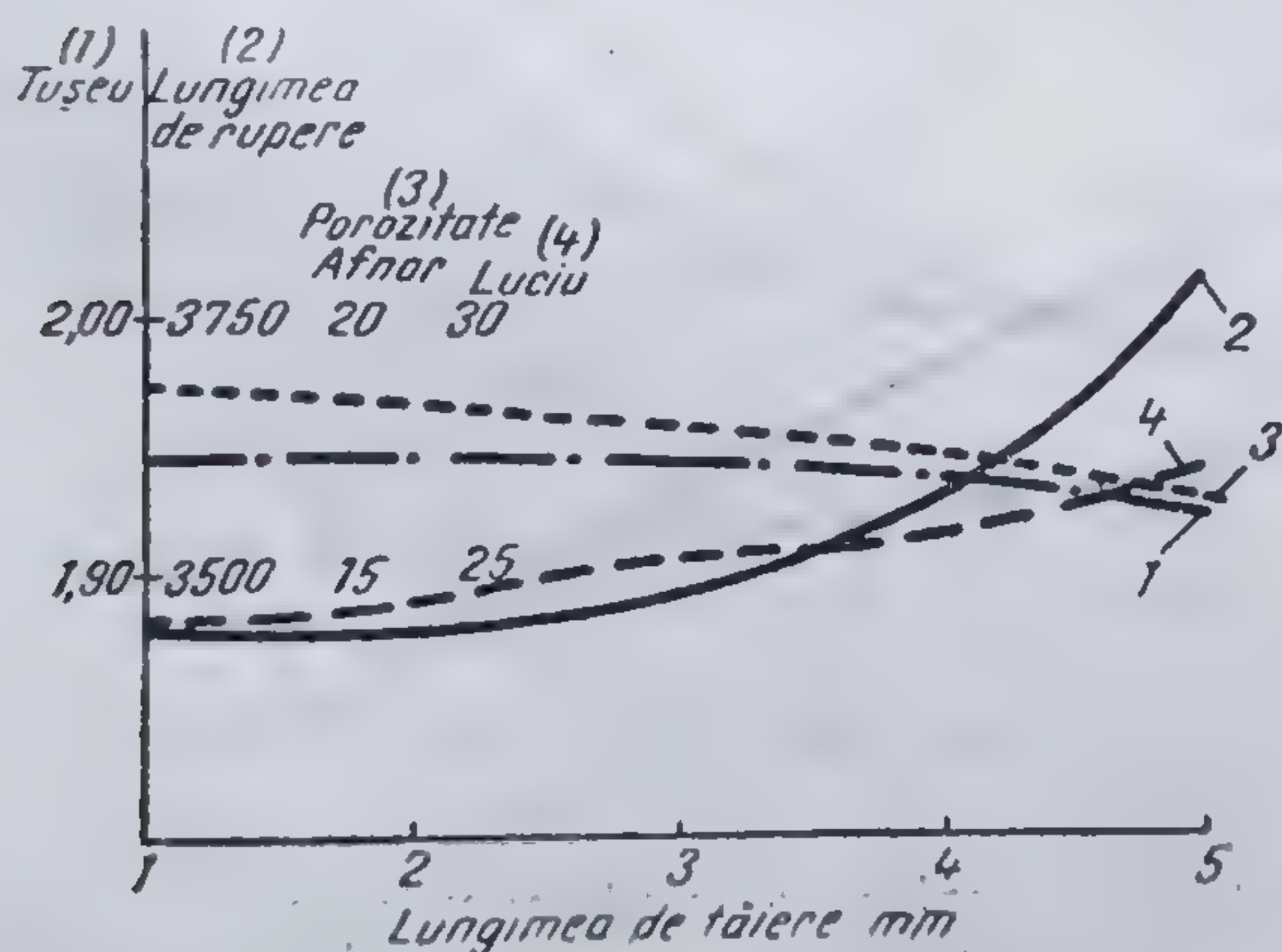


Fig. XXIV.6. Influența lungimii de tăiere (adaos 10% celofibră de 3 den).

din amestecul de pastă pentru hîrtie cu celofibră se constată modificările următoare, și anume: tuseul crește cu 14%; porozitatea AFNOR crește cu 550%; lungimea de rupere scade cu 14%; luciul scade cu 9%. Poate deci fi interesant de a se regla porozitatea unei hîrtii prin adăugarea unui oarecare procent de celofibră.

Fig. XXIV.6 duce la variația aceluiași caracteristici în funcție de finețea fibrei în denieri. Se înlocuiește în pasta de hîrtie 10% cu celofibră de 0,5 mm lungime de tăiere și grosimi cuprinse între 1,5 și 40 den, constatîndu-se o creștere importantă a tuseului pentru fibrele de un diametru mai mare (respectiv 40 den). Porozitatea nu variază decît foarte puțin în funcție de denierul utilizat (figura

1 și 5 mm sînt prezentate în fig. XXIV.6. Se observă din grafic că la creșterea lungimii de tăiere a fibrei de celofibră de la 1 la 5 mm, are loc o scădere ușoară a porozității și tuseului hîrtiei și din contra luciul și rezistența exprimată în lungime de rupere cresc. Este deci necesar ca atunci când urmărim să obținem o creștere a rezistenței hîrtiei să utilizăm celofibră tăiată la lungimi în jur de 5 mm. Aceasta pentru că lungimea de tăiere a celofibrei utilizate este limitată de

posibilitatea trecerii prin epurator și cerințele unei bune dispersii în pasta de hîrtie. Natura pastelor utilizate are de asemeni importanță, așa cum rezultă din tabelul XXIV.1 care prezintă rezultatele obținute prin adăugarea a 10% celofibră de 1.5 den și 5 mm lungime de tăiere la paste de sulfat, sulfit și bisulfit.

TABELUL XXIV.1

Proprietățile hîrtilor obținute prin adaos de 10 % celofibră [1]

Caracteristici	Pastă sulfat		Pastă sulfit		Pastă bisulfit	
	simplă	cu celofibră	simplă	cu celofibră	simplă	cu celofibră
Greutatea, g	75	76	78	78	77	78
Luciul, %	50	52	50	49	34	36
Opacitatea, %	83	84	73	75	80	82
Lungimea la rupere, m	6 280	6 250	6 090	6 320	5 520	5 280
Indicele sfîșiere	138	176	158	165	92	138
Duble îndoituri	344	540	440	472	48	53
Tușeul	1,38	1,54	1,45	1,52	1,30	1,40

Din datele de mai sus rezultă următoarele : luciul variază puțin, opacitatea, dublele îndoituri, tușeul și indicele de sfîșiere devin mai mari la adaos de celofibră, în toate cazurile. Lungimea de rupere crește prin adaos de celofibră în cazul pastei sulfit, rămîne neschimbată în cazul pastei sulfat și scade la cea bisulfit.

Atunci cînd hîrtille cu conținut de celofibră sînt destinate imprimării, este indispensabil să li se aplice o încleiere de suprafață, aceasta întrucît celofibra ca atare nu este capabilă de a forma legături. În acest caz fibrele care se găsesc la suprafața hîrtiei nu sînt decît slab reținute și se desprind în momentul tipăririi pentru a se depune pe suprafețele de imprimat. O încleiere de suprafață înlătură aceste fenomene și permite să se obțină o tipărire corectă.

Se poate evita operația de încleiere la suprafață adăugînd la pastă un liant, dar acesta pe lîngă faptul că schimbă aspectul hîrtiei ce devine rigidă, costă și mai mult decît o bună încleiere de suprafață.

XXIV.2. Modul de lucru cu celofibra

Cînd se dorește să se încorporeze celofibra în compoziția hîrtiei, nu trebuie să se uite că aceasta nu fibrilează și ca urmare întreaga acțiune de măcinare va avea ca efect principal o scurtare, mai mult sau mai puțin pronunțată, a fibrei. Se pot prezenta două cazuri :

1 — se dispune de celofibră tăiată la o lungime determinată (circa 55 mm) pe care dorim să o incorporăm în hîrtie. În acest caz dacă lucrăm

cu holendru, trebuie introdusă celofibra după măcinarea pastei de hîrtie. Valțul fiind complet ridicat, amestecul se realizează în 10—15 min. Dacă măcinarea se face continuu, trebuie adăugată celofibra în cuva de amestec la o pastă deja măcinată. Dacă amestecarea este suficientă, celofibra se va amesteca fără nici o deficiență.

2 — se dispune de celofibră colorată, lungă care dorim să se taie (de exemplu pentru a colora hîrtia). Tăierea celofibrei nu se poate efectua decît într-un holendru. În acest caz, se umple holendru cu apă, se pune în funcțiune și se adaugă celofibra în porțiuni mici pînă la o consistență de 3,5%. Scurtarea este foarte rapidă, în general după circa 15 min nu mai există fibră a cărei lungime să treacă de 0,5 mm. Cînd se atinge lungimea dorită, se ridică valțul holendrului.

Bibliografie

1. Götze, K. Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, Band I, Berlin, Springer Verlag, 1967, p. 208.
2. Fauguet, L. G. Histoire de la Rayonne et des Textiles Synthétiques, Paris, 1960, p. 48.
3. Rogovin, Z. A. Chemiefasern, Leipzig, 1960, p. 5.
4. Valko, E. I. ș.a. Am. Dyestuff Reprtr, 47, 1958, p. 403.
5. Montgomery, D. J. ș.a. Textile Res. J., 22, 1952, p. 729.
6. Jeffries, R. J. Textile Inst., 51, 1960, p. 399, 441.
7. Vickerstoff, T. J. Soc. Dyers Colorist, 73, 1957, p. 237.
8. Adamik, K. Zbl. ges. Forst-u. Holzwertsch., 74, 1955, p. 85.
9. Krogh, G. Svensk Papperstidn., 63, 1960, p. 484.
10. Gleeson, G. L. Svensk Papperstidn., 63, 1960, p. 477.
11. Pollock, F. E. Tappi, 41, 1958, p. 148.
12. Thorbyornsen, E. Tappi, 44, 1961, p. 192.
13. Tenesen, S. Svensk. Papperstidn, 63, 1960, p. 437.
14. Iwanow, I. Zellstoff u. Papier, 6, 1957, p. 102.
15. Barbasch, S. Zellstoff u. Papier, 6, 1957, p. 265.
16. Simionescu, Cr. și Calistru, E. Papir a Celulosa, 14, 1959, p. 52.
17. Mitra, D. N. Tappi, 42, 1959, p. 366.
18. Rauch, H. Angew. Chemie, 53, 1940, p. 568.
19. Kretzschmer, G. Zellstoff u. Papier, 8, 1959, p. 13.
20. Treiber, E. Das Papier, 18, 1964, p. 579.
21. Centola, G. ș.a. Ind. della Carta, 6, 1952, p. 1.
22. Iwanow, H. I. ATIP Bull. 1957, p. 249.
23. Dahm, H. P. Norsk Skogin, 10, 1956, p. 140.
24. Bartunek, R. Das Papier, 4, 1950, p. 451.
25. Simionescu, Cr. ș.a. St. Cerc. St. Chim. Acad. R.P.R. Timișoara, vol. V, 1958, nr. 3—4, p. 123.
26. Calistru, E. ș.a. St. Cerc. Șt. Chim., fasc. 2, 1958, p. 271.
27. Calistru, E. ș.a. Bul. Inst. Polit. Iași, Tom. XI, Fasc. sp. Al II-lea Simpozion Chimia și Tehnologia Celulozei Iași, sept. 1965, p. 103.
28. Fahmy, J. A. ș.a. Textil-Rdsch., 14, 1959, p. 25.
29. Jayme, G. ș.a. Das Papier, 7, 1953, p. 298, 347.
30. Kretzschmar, G. ș.a. Zellstoff u. Papier, 9, 1960, p. 256.
31. Enderst, V. ș.a. Zellstoff u. Papier, 10, 1961, p. 134.
32. Räsänen, R. H. ș.a. Zellstoff u. Papier, 8, 1959, p. 340, 375.
33. Treiber, E. The Present and Future Status of Dissolving Pulp in the Viscose Proces, Uppsala, 1964, p. 21.
34. Mark, H. F. ș.a. Man-Made Fibers, vol. II, New York, Intersci Publis, 1968, p. 121.
35. Simionescu, Cr. ș.a. Chimia stufului, București, Editura Tehnică 1966, p. 38.
36. Simionescu, Cr. ș.a. Chimia lemnului și a celulozei, vol. I, Institutul Politehnic Iași, Rotaprint, 1972, p. 510.
37. Merck, E. Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, Zellstoff und Papier, Darmstadt, Verlag Chemie, 1957, p. 3.
38. Simionescu, Cr. și Calistru, E. Lucrările Sesiunii generale Științifice, Acad. R.P.R., 9—12 iunie, 1950, p. 1730.
39. Calistru, E. ș.a. Cel. și hirtie, nr. 10, 1961, p. 48.

40. Simionescu, Cr. ș.a. Symposium über Aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes, Iassy, Verlag der Rumänischen Volksrepublik, 1961, p. 357.
41. Peters, R. H. Textile Chemistry, vol. I, Amsterdam, Elsevier publishing Company, 1967, p. 328.
42. Naupert, A. ș.a. Textile Faserstoffe, Leipzig, Veb. Fachbuch-verlag, 1963, p. 13.
43. Simionescu, Cr. ș.a. Cel. și hîrtie, 5, 1958, p. 171.
44. Simionescu, Cr. și Calistru, E. Studii asupra preparării de soluții de filare și asupra reacțiilor speciale de transformare a celulozei. Lucrare de colaborare între Acad. R.P.R., Institutul de chimie „P. Poni” și Institut für Faserstoff-Forschung Telltow Seehof — Berlin. Acad. R.D.G., 1961, p. 20.
45. Calistru, E. Rev. Ind. Textilă, nr. 2, 1963, p. 69.
46. Götze, K. Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, Band II, Berlin, Springer Verlag, 1967, p. 992.
47. Calistru, E. Cursul de Tehnologia fibrelor artificiale, București, Editura didactică și pedagogică, 1961, p. 41.
48. Calistru, E. ș.a. L'industria della Carta, nr. 10, 1956, p. 1.
49. Simionescu, Cr., Calistru, E. Revue de Chimie, Tomme II, nr. 2, 1957, p. 223.
50. Calistru, E. ș.a. Celuloză și hîrtie, 8—9, 1963, p. 265.
51. Calistru, E. Rev. Celuloză și hîrtie, VIII, nr. 1, 1959, p. 41.
52. Calistru, E. ș.a. Rev. Celuloză și hîrtie, XIII, nr. 11—12, 1964, p. 400.
53. Calistru, E. ș.a. Rev. Celuloză și hîrtie, nr. 10, 1961, p. 48.
54. Calistru, E. Rev. Celuloză și hîrtie, IX, nr. 9, 1960, p. 283.
55. Calistru, E. ș.a. Rev. Celuloză și hîrtie, nr. 8, 1967, p. 300.
56. Reeves, R. Z. J. Amer. Chem. Soc., 76, 1954, p. 4595.
57. Wolfrom, M. L. ș.a. J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 5331.
58. Haworth, W. N. ș.a. J. Chem. Soc., 1932, p. 227.
59. Hess, K. ș.a. Ber. dtsch. chem. Ges., 70 B, 1937, p. 710.
60. Freudenberg, K. ș.a. Liebigs Amer. Chem., 460, 1928, p. 288.
61. Rebek, B. Das Papier, 14, 1960, p. 508.
62. Stübchen, H. Österr. Chem. Ztg., 61, 1960, p. 132.
63. Freudenberg, K. J. Polymer Sci., 48, 1960, p. 371.
64. Schultzm, G. V. ș.a. Makromol. Chem., 9, 1952, p. 25.
65. Pacsu, E. J. Polymer Sci., 2, 1947, p. 565.
66. Rånby, B. G. ș.a. J. Polymer Sci., 36, 1959, p. 561.
67. Kräasig, H. Makromol. Chem., 26, 1958, p. 17.
68. Sippel, A. Das Papier, 13, 1959, p. 413.
69. Schurtz, G. V. Österr. Papier Ztg., 63, 5, 1957, p. 7.
70. Schurtz, J. Das Papier, 14, 1960, p. 645.
71. Daul, G. ș.a. Chem. Engng. News, Sept., 19, 1960, p. 63.
72. Learitt, F. C. Chem. Engng. News, Nov. 7, 1960, p. 52.
73. Anthoni, B. ș.a. Schriften des Verreins Zellchemig (I. Eucepa Symposium) 27, 1958, p. 147.
74. Immergut, E. H. și Mark, H. Makromol. Chem. 18/19, 1956, p. 322.
75. Marx, M. Das Papier, 10, 1956, p. 135.
76. Immergut, E. H. ș.a. Monatsh. Chem. 84, 1953, p. 219.
77. Heuley, D. Svensk Papperstidn. 63, 1960, p. 143.
78. Jayme, G. ș.a. Das Papier, 15, 1961, p. 6.
79. Kräasig, H. ș.a. Chem. Ztg. 78, 1954, p. 209.
80. Claesson, St. ș.a. Svensk Papperstidn, 62, 1959, p. 141.
81. Meyerhoff, G. Makromol. Chem., 32, 1958, p. 249.
82. Harland, W. G. ș.a. Recent Advances in the Chemistry of Cellulose and Starch, Heywood et. Co., 1959, p. 103.

83. Treiber, E. *Holtzforschg.*, **13**, 1959, p. 101.
84. Lang, W. *Svensk. Papperstidn*, **59**, 1956, p. 161.
85. Schurz, J. *Das Papier*, **15**, 1961, p. 530.
86. Philipp, H. J. *J. Polymer Sci.*, **6**, 1951, p. 549.
87. Schurz, J. *J. Kolloid-Ztg.*, **177**, 1961, p. 149.
88. Schurz, J. *J. Monatsch. Chem.*, **87**, 1956, p. 520.
89. Schurz, J. *J. Das Papier*, **12**, 1958, p. 468.
90. Schurz, J. *J. Kolloid-Ztg.*, **154**, 1957, p. 97.
91. Schurz, J. *J. Kolloid-Ztg.*, **177**, 1961, p. 149.
92. Lang, W. *Rheolog. Acta*, **1**, 1958, p. 248.
93. Schurz, J. *J. Das Papier*, **14**, 1960, p. 139.
94. Treiber, E. *Die Chemie der Pflanzenzellwand*, Berlin, 1957, p. 142.
95. Calistru, E. *Fractionarea celulozei — lucrare de doctorat*, 1957.
96. Scharples, A. *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1957, p. 1003.
97. Rånby, B. G. *Chem. Engng. News*, Nov. 1960, p. 53.
98. Meyer, K. *J. Ber. dtsh. Chem. Gesm*, **61**, 1928, p. 593.
99. Frey-Wyssling, A. *Biochim. et Biophys. Acta*, **18**, 1950, p. 166.
100. Rånby, B. G. *J. Fundamentals of Papermaking Fibers*, Tech. Sect. of the British Paper and Board Makers Ass., 1958, p. 55.
101. Kratky, O. și Pummerer, R. *Chemische Textilfasern, Filmen und Folien*, Stuttgart, 1953, p. 56.
102. Ellefsen, O. *Norelco Repr.* **7** (3), 1960, p. 104.
103. Kratky, O. *J. Die Physik der Hochpolymeren*, Band 3, Berlin, 1955, p. 109.
104. Hess, K. *J. Z. Elektrochem.*, **55**, 1951, p. 697.
105. Rånby, B. G. *J. Polymer Processes*, New York, 1956, p. 351.
106. Kiessig, H. *J. Elektrochem.*, **54**, 1950, p. 320.
107. Schramek, W. *Kolloid/Beih.*, **40**, 1934, p. 88.
108. Hess, K. *J. Z. Elektrochem.*, **55**, 1951, p. 697.
109. Schurz, J. *J. Phys. Chem.*, **5**, 1955, p. 271.
110. Preston, R. O. *J. Disc. Faraday Soc.*, **11**, 1951, p. 165.
111. Kratky, O. *J. Angew. Chem.*, **67**, 1955, p. 603.
112. Kast, W. *J. Die Physik der Hochpolymeren*, Band. 3, Berlin, 1955, p. 235.
113. Marchessault, R. H. *J. Text. Res. J.*, **27**, 1957, p. 30.
114. Meyer, K. H. *Makromolekulare Chemie*, 1950, p. 377.
115. Ruck-Floriantschitsch, M. *Diss. Univ. Graz*, 1954.
116. Kratky, O. *J. Z. Elektrochem.*, **56**, 1952, p. 146.
117. Ott, E. și Spurlin, H. M. *Cellulose and Cellulose Derivatives*, New York, 1954, p. 303.
118. Dlugosz, J. *J. Polymer*, **1**, 1960, p. 4.
119. Centola, G. *Das Papier*, **9**, 1955, p. 588.
120. Schurz, J. *OYTON*, **5**, 1955, p. 53.
121. Porod, G. *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, **2**, 1961, p. 363.
122. Hess, K. *J. Kolloid Z.*, **130**, 1953, p. 10.
123. Bonart, E. *J. Z. Elektrochem.*, **64**, 1960, p. 313.
124. Ruck, H. *Norelco Repr.* **7** (3), 1960, p. 79, 87.
125. Bolam, F. *Fundamentals of Papermaking Fibers*, Techn. Sect. of the British Paper and Board Makers Ass., 1958, p. 118.
126. Bartunek, R. *Das Papier*, **12**, 1958, p. 14.
127. Mühlethaler, K. *Berh. Zeitschr. Schweiz. Forstw.*, **30**, 1960, p. 3.
128. Frey-Wyssling, A. *Forsch. Chem. Org. Naturstoffe*, 1952, p. 1.
129. Bartunek, R. *J. Chemie und Technologie der Kunststoffe*, Leipzig, 3-Aufl. 1958, p. 97.
130. Jayme, G. *J. Holtzforschg.*, **13**, 1959, p. 37.
131. Spycher, M. *Dipl. Arb. ETH. Zürich*, 1960.
132. Jayme, G. *J. Mikroskopie*, **13**, 1958, p. 24.
133. Frey-Wyssling, A. *J. Das Papier*, **14**, 1960, p. 542.

134. Hermans, P. H. ş.a. J. Polymer Sci., 35, 1959, p. 145.
135. Thode, S. ş.a. J. Phys. Chem., 62, 1958, p. 1036.
136. Hermans, P. H. Physics and Chemistry of Cellulose Fibers, New York, 1949, p. 197.
137. Kiessig, H. Z. Elektrochem., 54, 1950, p. 320.
138. Schiefer W. şi K rope, K. Textile Res. J., 10, 1946, p. 502.
139. Tyler, N. S. ş.a. Journ. Soc. Dyers. Col. 74, 1958, p. 285.
140. Gratjakn, N. ş.a. Kolloid Z., 129, 1952, p. 128.
141. Ruck, H. Das Papier, 14, 1960, p. 495.
142. Oltus, E. Zellstoffe u. Papier, 1, 1960, p. 379.
143. Slavik, J. ş.a. Papir a Celulosa, 12, 1957, p. 73, 97.
144. Rjyuchin, N. W. ş.a. Papier — Ind., 29, 1953, p. 13.
145. Dörr, R. E. Kunst. u. Zellw., 22, 1940, p. 92.
146. Dolmetsch, H. Holz als Roh- u. Werkst., 12, 1954, p. 419.
147. Thiele, H. ş.a. Z. Naturforschg., 12, 1957, p. 14.
148. Mann, J. ş.a. Faraday Soc. Disc., nr. 16, 1954, p. 75.
149. Ward, K. Textile Res. J., 20, 1960, p. 363.
150. Elöd, E. ş.a. Zellw. u. a. Chemiefasern, 1955, p. 33, 321, 326, 626, 680, 751, 818.
151. Ellis, J. W. ş.a. J. Amer. Chem. Soc., 12, 1949, p. 2859.
152. Koblitz, W. ş.a. Das Papier, 14, 1960, p. 181.
153. Sheppard, S. E. Trans. Faraday Soc., 29, 1933, p. 81.
154. Howsmon, J. A. Cellulose and Cellulose Derivatives, New York, 1954, p. 419.
155. Stamm, A. J. J. Physic. Chem., 60, 1956, p. 76, 83.
156. Klenkows, N. I. şi Nikitin, N. I. J. Angew. Chem., U.R.S.S., 27, 1954, p. 171.
157. Hermans, P. H. ş.a. J. Kollod Sci., 1, 1946, p. 185.
158. Sakurada, J. ş.a. Kolloid-Z., 77, 1936, p. 346.
159. Kratky, O. ş.a. Z. Elektrochem., 55, 1951, p. 346.
160. Legrand, Ch. Ann. Physique (12), 8, 1953, p. 863.
161. Kast, W. ş.a. Kolloid-Z., 77, 1936, p. 346.
162. Champetier, G. Compt., rand., 192, 1931, p. 1593, 195, 1932, p. 280.
163. Rosenbohm, O. Kolloid-Beih., 9, 1914, p. 117.
164. Katz, J. R. Kolloid-Beih., 9, 1914, p. 64.
165. Argus, M. şi Mass, O. Canad. J. of Research., 12, 1935, p. 564.
166. Bartunek, R. Holzforschg., 10, 1956, p. 46.
167. Euken, W. Z. Elektrochem, 32, 1948, p. 255.
168. Morehead, J. F. Textile Res., J., 22, 1952, p. 535.
169. Frey, F. Ber. dtsch. bot. Ges., 46, 1928, p. 444.
170. Kouris, H. ş.a. Canad. J., Chem., 36, 1958, p. 931.
171. Barchewitz, P. ş.a. J. Phys. Che., 48, 1951, p. 590.
172. Treiber, E. Die Chemie der Pflanzenzellwand, Berlin, 1957, p. 333.
173. Collins, G. E. J. Text. Inst. Manchr., 2, 1931, p. 311.
174. Meredith, R. ş.a. Fibre Science, Manchester, 1949, p. 201.
175. Preston, J. M. ş.a. J. Text. Inst. Manchr., 38, 1947, p. 60.
176. Davidson, G. F. J. Text. Inst. Manchr., 18, 1927, p. 175, 275.
177. Filby, E. ş.a. Canad. J. Res., 7, 1932, p. 162.
178. Stamm, A. J. ş.a. J. Phys. Chem., 39, 1935, p. 133.
179. Frey-Wyssling, A. Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen Berlin, 1935, p. 110.
180. Hermans, P. H. Contribution of the Physics of Cellulose Fibers, New York, 1946, p. 73.
181. Howsmon, J. A. Cellulose and Cellulose Derivatives, New York, 1954, p. 431.
182. Hermans, P. H. Physics and Chemistry of Cellulose Fibers, New York, 1949, p. 206.
183. Van den Acker, ş.a. TAPPI, 42, 1959, p. 340.
184. Stamm, A. J. Holzforschg., 17, 1959, p. 203.
185. Weltzien, W. Technologie der Kunstseiden, Leipzig, 1930, p. 77.

186. Windeck, K. *Melliand Textilber.*, **41**, 1960, p. 1408.
187. Regnault, P. *Ann. Chem. Phys.*, **15**, 1845, p. 129.
188. Urguhart, A. R. *J. Text. Inst. Manchr.*, **19**, 1928, p. 135.
189. Langmuir, I. J. *Amer. Chem. Soc.*, **40**, 1918, p. 1361.
190. Magne, F. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1947, p. 1896.
191. Pierrec, F. T. J. *Text. Inst. Manchr.*, **20**, 1929, p. 133.
192. Sheppard, S. E. *J. Ind. Engng. Chem.*, **26**, 1934, p. 285.
193. Babit, J. B. *Canad. J. Res.*, **20**, 1942, p. 143.
194. Hermans, P. H. *J. Polymer. Sci.*, **1**, 1946, p. 149.
195. Meredith, R. *J. Fibre Science, Manchester*, 1949, p. 196.
196. Urguhart, A. R. *J. Text. Inst. Manchr.*, **23**, 1932, T. 163.
197. Clemson, J. J. *Text. Inst. Manchr.*, **49**, 1958, T. 464.
198. Tyler, J. *J. Soc. Pyers Col.*, **74**, 1958, p. 286.
199. Ost, H. *J. Chemiker Ztg.*, **33**, 1909, p. 197.
200. Smith, S. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1947, p. 646.
201. Withe, W. *J. Textile Res. J.*, **17**, 1947, p. 523.
202. Wahba, L. *J. Text. Inst. Manchr.*, **49**, 1958, T. 519.
203. Morrison, M. *Canad. J. Chem. Soc.*, **37**, 1959, p. 1379.
204. Hermans, P. H. *Physic and Chemysry of Cellulose Fibers*, New York, 1949, p. 181.
205. Weltzien, W. *J. Zellw., Kunsts. Seide*, **45**, 1940, p. 149.
206. Collins, G. E. *J. Text. Inst. Manch.*, **21**, 1930, T. 311.
207. Morehead, F. F. *Textile Res. J.*, **27**, 1952, p. 535.
208. Moore, W. R. *J. Textile Res. J.*, **20**, 1950, p. 620.
209. Welle, L. A. *J. Textile Res. J.*, **22**, 1952, p. 254, 260.
210. Juilfs, J. *Melliand Textilber.*, **42**, 1961, p. 733.
211. Treiber, E. *Kompndium i Viskosekem.*, Stockholm, 1962, p. 39.
212. Ringstrom, E. *J. Svensk Papperstidn.*, **51**, 1948, p. 96.
213. Ringstrom, E. *J. Svensk Papperstidn.*, **53**, 1950, p. 127.
214. Ringstrom, E. *J. Svensk Papperstidn.*, **58**, 1955, p. 143.
215. Dörr, R. E. *Angew. Chem.*, **53**, 1940, p. 292.
216. Schosser, P. H. *J. Brevet S.U.A.*, **2 614, 102** (1952).
217. Mathes, A. *Faserforschung und Textiltechnik*, **13**, 1962, p. 339.
218. Meskat, W. *Das Papier*, **8**, 1954, p. 326.
219. Charles, T. *Desk-Bem. Symp. üb. Viskosetechn. Fragen*, Stockholm, 19—20 X, 1961.
220. Gutium, P. *J. Tehnologia fabricării fibrelor artificiale*, București, Editura didactică și pedagogică, 1971, p. 372.
221. * * * *Prognosa industriei chimice pe plan mondial. Fibre.*, București, M.I.Ch., Centrul de documentare 1971, p. 79.
222. Courtaulds Lds. *J. Brevet francez* (1966), **10 77 538.**
223. * * * *Textil Industrie*, **12**, 1970, p. 1010.
224. * * * *J. Brevet S.U.A.*, **2 841 463** (1952).
225. * * * *J. Brevet francez* **957 724** (1952).
226. * * * *J. Brevet S.U.A.* **2 536 014** (1951).
227. * * * *Textile Month*, **2**, 1971, p. 86.
228. Rowen, J. W. *J. Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1947, p. 1659.
229. * * * *J. Brevet S.U.A.*, **2 845 327** (1962). American Viscose Corp.
230. Smith, D. K. *Textile Res. J.*, **29**, 1959, p. 32.
231. Gröbe, A. *J. Faserforsch. Textiltechn.*, **11**, 1960, p. 209.
232. Schmiedknecht, H. H. *Chemiefaser Symposium*, 1962, Berlin, Akademie Verlag, 1963, p. 83.
233. Sevcenko, A. S. *J. Him. Volokna*, **3**, 1961, p. 29.
234. * * * *Chemie Actualités*, **5**, 1971, p. 15.
235. * * * *J. Brevet englez* **1 023 185** (1966).
236. Guenwald, H. L. *J. Phys. Chem.*, **58**, 1954, p. 825.

237. Burnip, N. S. ş.a. Textile Progress, 9, 1970, p. 295.
238. Sisson, A. W. Textile Res. J., 30, 1960, p. 153.
239. * * * Brevet S.U.A. 2 841 462 (1962).
240. Hermans, P. H. J. Phys. Chem., 45, 1941, p. 827.
241. * * * Brevet S.U.A. 2 581 835 (1953).
242. Gladszone, J. H. J. prakt. Chem., 56, 1952, p. 247.
243. Rassew. B. ş.a. Ber. dtsh. Chem. Ges., 62, 1929, p. 2929.
244. Viewig, Ber. dtsh. Chem. Ges., 40, 1904, p. 3876; 57, 1919 p. 1924.
245. Waentig, V. Textile Forsch., 3, 1921, p. 154.
246. Staudinger, H. ş.a. Ber dtsh, chem. Ges. 69, 1931, p. 1091.
247. Hermans, P. H. ş.a. Kolloid-Z., 115, 1940, p. 103; 120, 1942, p. 3.
248. Grohn, H. J. Polymer Sci., 30, 1958, p. 551.
249. Howsmon J. A. ş.a. J. Appl. Polym. Sci., 1, 1959, p. 313.
250. Berlin, V. C. Ber. dtsh. Chem. Ges., 110, 1956, p. 401.
251. Simpson W. ş.a. Pulp and Paper Mag (Canada), 51, 1959, p. 70.
252. Edelman, K. Faserforsch. u. Textiltechn., 4, 1953, p. 407.
253. Jayme G. ş.a. Das Papier, 9, 1955, p. 296.
254. Sobuie, A. şi Ishirawa J. Chem. Soc. (Japan), 71, 1950, p. 103.
255. Freudenberg K. ş.a. Ber. dtsh, Chem. Ges., 62, 1929, p. 3078; 63, 1930, p. 435, 1503; 68, 1935, p. 2070.
256. Schwalbe, K. ş.a. Cellulosechemie, 11, 1930, p. 1.
257. Conrad, C. ş.a. Ind. Engngn. Chem., 3, 1945, p. 592.
258. Immergut F. ş.a. Internat. Symp. on Makromol. Chemistry, Milano, Torino; Ric. Scient. Suppl. A. 25, 1955, p. 308.
259. Birtwill A. ş.a. J. Text. Inst. Manchr., 16, 1925, p. 13.
260. Clibbens D. A. ş.a. J. Text. Manchr., 19, 1928, p. 389.
261. Lieser, T. A. Kurzes Lehrbuch der Cellulosechemie, Berlin, 1953, p. 183.
262. Kleinert, T. N. Pulp Paper Mag (Canada), 56, 1955, p. 209.
263. Karrer, P. Gelv. chim. acta, 10, 1927, p. 430; 12, 1929, p. 989.
264. Phrix-Werkw, A. G. Brevet englez 1 045 387 (1966).
265. Jurisch, I. Angew. Chem., 54, 1941, p. 305.
266. Weltzien, K. ş.a. Zellw., Kunsts., Seide, 46, 1941, p. 379.
267. Rogovin, Z. A. Chemiefasern, Leipzig, 1960, p. 236.
268. Brassard, A. Das Papier, 13, 1959, p. 245.
269. Gray, K. L. ş.a. J. Polymer, Sci., 61, 1962, p. 5.
270. Hilbbert, H. ş.a. J. Soc. Chem. Ind., 44, 1925, p. 473.
271. Suliaticoca, V. N. Chemiefasern, Leipzig, 1960, p. 236.
272. Dörr, K. Angew. Chem., 53, 1940, p. 13, 192; Wbl. für Papierfabr., 72, 1941, p. 367, 373.
273. Jurisch, I. Angew. Chem., 54, 1941, p. 305.
274. Kleinert, T. N. Pulp Paper Mag. (Canada), 56, 1955, p. 212.
275. Wannow, J. ş.a. Kolloid-Z., 108, 1944, p. 103.
276. Rogovin, Z. A. Kunstfaser, 15, 1933, p. 374.
277. Rogovin, Z. A. Kunstfaser, 12, 1931, p. 99.
278. Kleinert, T. N. Pulp Paper Mag (Canada), 57, 1956, p. 99.
279. Rybicki, K. E. Przemysl. Chem., 13, 1957, p. 99.
280. Samuelson, O. Svensk. Kem. Tidskr, 59, 1947, p. 105.
281. Klein, E. Kolloid-Z., 7, 1927, p. 372.
282. Weltzien, W. ş.a. Ber. dtsh. Chem. Ges., 60, 1927, p. 2024.
283. Saite, F. Monatsch. f. Chem., 67, 1936, p. 191.
284. Mathes, A. Kolloid-Z. 98, 1942, p. 319.
285. Eisenhut, H. J. Prakt. Chem., 157, 1941, p. 338.
286. Entwistle, J. ş.a. Text. Res. J., 19, 1949, p. 609.
287. Schultz, V. G. ş.a. Das Papier, 13, 1949, p. 469.
288. Lindberg, W. Die Chemie der Pflanzenzellwand, Berlin, 1957, p. 311.
289. Matter, O. Pulp Paper Mag. (Canada), 65, 1964, p. 41.

290. Lottermoser, H. Kolloid-Z., 83, 1938, p. 180.
291. Mathes, A. Kolloid-Z., 98, 1942, p. 319.
292. Samuelson, O. Cellulose och Papper, Stockholm, 1948, p. 315.
293. Kleinert, T. N. Pulp Paper Mag. (Canada), 57, 1956, p. 91.
294. Schurtz, J. Das Papier, 11/12, 1956, p. 55.
295. Kleinert, T. N. Pulp Paper Mag. (Canada), 56, 1955, p. 208.
296. Schramek, W. ş.a. Holtzforsch., 5, 1951, p. 97.
297. Nishimura, K. ş.a. J. Soc. Text. Cellulose Industr. (Japan), 11, 1958, p. 684.
298. Steurer, K. ş.a. Ber. dtsh. Chem. Ges., 74, 1941, p. 790.
299. Davidson, G. F. J. Text. Inst. Manchr., 43, 1952, p. 291.
300. Sihtola, H. Paperi ja Puu, 34, 1952, p. 23.
301. Smith, S. E. J. Amer. Chem. Soc., 69, 1947, p. 646.
302. Wultsch, F. Papierfabr., 10, 1944, p. 354.
303. Lottermoser, L. Kolloid-Z., 83, 1938, p. 180.
304. Seki, T. ş.a. J. Soc. Chem. Ind. (Japan), 40, 1937, p. 382.
305. Brassard, A. Das Papier, 13, 1959, p. 250.
306. Stark, D. Das Papier, 2, 1948, p. 186.
307. Klipper, Das Papier, 1, 1947, p. 182.
308. Marsshall, I. Zellw. u. Kunsts., 48, 1943, p. 117.
309. Udrea, I. Tehnologii moderne în fabricarea fibrelor artificiale. Bucureşti, Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, 1965, p. 1—51.
310. Rogovin, Z. A. Osnovî himii tehnologii proizvodstva himiceschi volocon, Moscova, 1957, p. 357.
311. Calistru, E. Cursul de Tehnologia fibrelor artificiale, Bucureşti, Editura Didactică şi Pedagogică, 1961, p. 167.
312. Treiber, E. Kompendium i Viskosekemi, Stockholm, 1961, p. 74.
313. Bartunek, R. Kolloid-Z., 146, 1956, p. 35.
314. Rassow, W. J. Prakt. Chem., 106, 1923, p. 266.
315. Schramek, W. ş.a. Kolloid-Berh., 48, 1938, p. 100.
316. Rogovin, Z. A. Chemiefasern, Leipzig, 1961, p. 258.
317. Spurlin, H. M. ş.a. Cellulose and Cellulose Derivatives, New York, 1955, p. 1078.
318. Philipp, B. ş.a. Faserforsch. u. Textiltech., 8, 1957, p. 45.
319. Karghin, V. A. ş.a. Lucrările Inst. de cercetări pentru mase plastice, 1, Moscova, Gizlegprom., 1951, p. 69.
320. Bartunek, R. Cellulosechemie, 22, 1944, p. 56.
321. Ulmann, A. Kolloid-Z., 98, 1942, p. 160.
322. Matissen, P. P. Fabricarea celofibrelor din viscoză, Leningrad, Gizlegprom, 1949, p. 32 (trad. din limba rusă).
323. Centola, G. Chim. Ind., 56, 1954, p. 98.
324. Samuelson, O. ş.a. Svensk Papperstidn., 59, 1956, p. 712.
325. Lauer, K. ş.a. Kolloid-Z., 112, 1949, p. 16.
326. Vosters, H. L. Das Papier, 10, 1956, p. 363.
327. Floriantschitsch, B. ş.a. Holzforschung, 12, 1958, p. 2.
328. Samuelson, O. Svensk Papperstidn., 51, 1948, p. 331.
329. Claesson, S. ş.a. Svensk Papperstidn., 60, 1957, p. 336.
330. Parks, L. R. ş.a. J. Appl. Polym. Sci., 4, 1960, p. 193.
331. Treiber, E. J. Polymer Sci., 51, 1961, p. 297.
332. Kolos, F. Svensk Papperstidn., 64, 1961, p. 533.
333. Nicolaysen, V. B. ş.a. Norsk. Skogind., 6, 1952, p. 338.
334. Wennerblom, A. 5. Koll. üb. viskosetekhn Fragen, Stockholm, 8, 1960 p. 12.
335. Schurz, J. Das Papier, 12, 1958, p. 210.
336. Lyselius, A. ş.a. Svensk Papperstidn., 64, 1961, p. 145, 735.
337. Spurling, L. H. ş.a. J. appl. Polym. Sci, 4, 1960 p. 25.
338. Mutton, D. B. Pulp Paper Mag. (Canada), 65, 1964, p. 41.

339. Kolos, F. Vortrag Viskose-Kolloquium, Lenzing am 8, 1962 p. 5.
340. Jochims, K. Kolloid-Z., 43, 1927, p. 361.
341. Thiele, H. ş.a. Kolloid-Z., 129, 1952, p. 25.
342. Hubert, A. Klezzigs Textilzeitschr., 44, 1941, p. 1246.
343. Oswald, W. Kolloid-Z., 61, 1932, p. 136.
344. Erbing, H. Kolloid-Behr., 44, 1936, p. 171.
345. Hess, K. ş.a. Ber. dtsh. chem. Ges., 70, 1937, p. 631.
346. Philipp, B. ş.a. Faserforsch. u. Textiltechn., 10, 1959, p. 404.
347. Shishido, S. ş.a. Nippon Kapaku Zashi, 81, 1960, p. 1015, 1201.
348. Mihailov, N. V. ş.a. Cercetările ştiinţifice ale Inst. de fibre artificiale, U.R.S.S., 2, 1955, p. 30.
349. Inagaki, H. Colloid Sci., 11, 1956, p. 226.
350. Strach, V. Ing. Arb. Textilingenieurschule Krefeld, 1959, p. 113.
351. Hermans, P. H. Physics and Chemistry of Cellulose Fibres, New York, 1949, p. 356.
352. Bredée, H. L. ş.a. Kolloid-Z., 94, 1941, p. 81.
353. Hermans, P. H. ş.a. Kolloid-Z., 86, 1939, p. 245.
354. Samuelson, O. Svensk Papperstidn, 48, 1945, p. 517.
355. Stuart, H. A. Kolloid-Z., 165, 1959, p. 3.
356. Gerngröss, O. ş.a. Z. phys. Chem (B), 10, 1930, p. 371.
357. Gortner, R. A. ş.a. Kolloid Symp. Monogr., 5, 1928, p. 179.
358. Götze, K. ş.a. Zur Theorie der Fadenbildung bei hochfesten nach dem Viskosenverfahren, gesponnenen Fasern, Krefeld, 1960, p. 97.
359. Herzog, A. Textile Forschg., 8, 1926, p. 87.
360. Lottermoser, A. ş.a. Z. angew. Chem., 43, 1930, p. 80.
361. Ostwald, W. Kolloid-Z., 46, 1928, p. 248.
362. Manegold, E. Kolloid-Z., 96, 1941, p. 186.
363. Ostwald, W. Kolloid-Z., 78, 1937, p. 327.
364. Fink, H. ş.a. Angew. Chem., 47, 1934, p. 602.
365. Bandel, W. Holtzforsch., 14, 1960, p. 111.
366. Kagawa, W. ş.a. J. Polymer Sci, 7, 1957, p. 421.
367. Sihtola, H. ş.a. Paperi ja Puu, 38, 49, 1956, p. 174.
368. Schurz, J. ş.a. Holtzforsch., 12, 1958, p. 129.
369. Klauditz, W. Zellwolle, 5, 1939, p. 3; Papierfabr., 37, 1939, p. 251.
370. Kline, E. ş.a. Cellulose and Cellulose Derivatives, New York, 1954, p. 999.
371. Schramek, W. Kolloid Ber., 42, 1935, p. 331.
372. Kita, G. ş.a. Cell. Ind. Tokyo, 2, 1926, p. 26.
373. Mathes, A. Faserforsch. u. Textiltech. 4, 1952, p. 127.
374. Dolby, I. ş.a. Svensk Papperstidn, 67, 1964, p. 110.
375. Philipp, B. Faserforsch. u. Textiltechn., 5, 1957, p. 91.
376. Kagawa, J. ş.a. J. Polymer Sci, 7, 1951, p. 421.
377. Danilov, N. S. ş.a. J. prikladnoi himii, 19, 1949, p. 821.
378. Calistru, E. ş.a. St. Cerc. St. Chimie, Acad. R.P.R., an III, fasc. II, 1956, p. 149.
379. Serkova, A. ş.a. Lucrările Sesiunii ştiinţifice ale Institutului de fibre artificiale, Moscova, Gislogprom, 1955, p. 68.
380. Tanemura, K. Journ. Soc. chem. Ind. Japan, 1930, p. 184.
381. Hollihan, J. P. ş.a. Ind. Engngn. Chem. 59, 1947, p. 222.
382. Heuser, E. ş.a. Cellulosechem., 7, 1926, p. 17.
383. Atsuki, K. Cellulosechem., 9, 1928, p. 106.
384. Fox, C. J. J. Soc. chem. ind., 49, 1930, p. 83.
385. Stöckly, J. J. Kolloid-Z., 150, 1943, p. 190.
386. Bergek, T. ş.a. Svensk Papperstidn, 49, 1946, p. 470.
387. Weeldenburg, J. G. Chem. Weekbl., 50, 1933, p. 47.
388. Bernhardt, R. Kunstseide, 7, 1925, p. 169.
389. Signer, R. ş.a. Helv. chim. acta, 28, 1945, p. 325.

390. Centola, G. Boll. Sci., Pac. Chim. Bologna, 1, 1942, p. 1946.
391. Gonsalves, V. E. Proc. Intern. Congr. Rheology, 2, 1949, p. 239.
392. Conner, W. P. Ind. Engngn. Chem., 43, 1951, p. 1136.
393. Berl, E. ş.a. Cellulosechem., 7, 1926, p. 145.
394. Takai, M. Kolloid-Z., 106, 1944, p. 30.
395. Bandel, W. Melland Textilber., 36, 1955, p. 427.
396. Rogovin, Z. A. Chemiefasern, Leipzig, 1960, p. 297.
397. Fink, H. ş.a. Angew. Chem. 47, 1943, p. 602.
398. Castillo, E. B. Anales fis y quim (Saragoza), 48, 1947, p. 60.
399. Gernert, W. Jentgens Kunsts. u. Zellw., 23, 1941, p. 80.
400. Mihailov, ş.a. Kolloid-J. 1, 1952, p. 57.
401. Samuelson, O. Cellulose och Paper, 1948, p. 295.
402. Matthes, A. Faserforsch. u. Textiltechn., 3, 1952, p. 127 ; 8, 1957, p. 345.
403. Bandel, W. Holzforsch., 14, 1960, p. 111.
404. Lotze, H. Kunstseide, 15, 1933, p. 231.
405. Treiber, E. ş.a. Monatsch. f. Chem., 83, 1952, p. 159.
406. Liepatoff, B. Kolloid-Z., 49, 1929, p. 321, 441.
407. Signer, R. Z. Physik. Chem. A 150, 1930, p. 257.
408. Staudinger, H. ş.a. Chem. Ber., 62, 1929, p. 2921.
409. Ostwald, W. Kolloid-Z., 47, 1929, p. 176.
410. Kühn, W. Kolloid-Z., 68, 1934, p. 2.
411. Moore, C. L. Silk and Reyon, 1935, p. 19.
412. Poznanski, S. Przemysl. Chem., 22, 1938, p. 463.
413. Holzapfel, W. Diss, Th, Aachen, 1961, p. 11.
414. Danilov, N. S. ş.a. Ind. org. chem. (U.R.S.S.), 5, 1938, p. 736.
415. Götze, K. ş.a. Melland Textilber., 46, 1965, p. 488.
416. Klare, H. ş.a. Faserforsch u. Textiltechn., 13, 1962, p. 100.
417. Cumberbirch, R. J. J. Text. Inst. Manchr., 52, 1961, p. 330.
418. Witkamp, C. ş.a. Techn. Rep. d. Industrial Cellulose Research Ltd.,
Hawkesbury, 2001, 1962, p. 35.
419. Götze, K. Österr. Chem.-Ztg., 5, 1961, p. 129.
420. * * * Brevet englez 937 685 (1963).
421. Matthes, A. Kunsts., 18, 1936, p. 334.
422. Horio, J. Textil Res. J., 20, 1950, p. 363.
423. Philipp, B. Faserforsch. u. Textiltechn., 6, 1945, p. 433.
424. Vroom, R. A. Diss T. H. Delft, 1963.
425. Elöd, E. ş.a. Reyon, Zellw. u.a. Chemiefasern, 33, 1955, p. 321.
426. Meskat, W. Vortr. Arbeitstag, f., Spinnprobleme, Graz, 27, 1961, p. 10.
427. Tzentis, L. S. J. Appl. Polymer Sci, 10, 1966, p. 1543.
428. Zialbicki, A. ş.a. Kolloid-Z., 171, 1960, p. 51.
429. Calistru, E. Rev. Celuloză şi hîrtie, 2, 1969, p. 60.
430. Klare, H. ş.a. Faserforsch. u., Textiltechn., 6, 1955, p. 97.
431. Hermans, P. H. J. Colloid Sci, 2, 1947, p. 387.
432. Manegold, E. Kolloid-Z., 85, 1949, p. 186.
433. Götze, K. ş.a. Melland Textilber. 41, 1960, p. 1326.
434. Holtzapfel, W. Diss. T. H., Aachen, 1961, p. 22.
435. Thiele, H. ş.a. Z. Naturforsch., 13, 1958, p. 580 ; Kolloid-Z., 163, 1959,
p. 115 ; 182, 1962, p. 25—35.
436. Neumann, R. S. ş.a. Cellulose-Chem., 17, 1936, p. 16.
437. Vermaas, D. Textile Res. J., 32, 1962, p. 353.
438. Thiele, H. ş.a. Kolloid-Z., 151, 1957, p. 1.
439. Gröbe, A. ş.a. Faserforsch. u. Textiltechn., 14, 1963, p. 347.
440. Thiele, A. ş.a. Naturwiss, 43, 1955, p. 56.
441. Peesten, J. M. J. Soc. Chem. Ind. 50, 1931, p. 199.
442. Schramek, W. ş.a. Kolloid-Beih. 48, 1938, p. 93.
443. Ohara, K. Sci. Pappers Inst. Phys. chem. Res. 25, 1934, p. 152.

444. Schramek, W. ş.a. Cellulose-chem. 18, 1940, p. 1.
445. Morehead, J. F. ş.a. Textile Res. J. 15, 1945, p. 443.
446. Götze, K. ş.a. Chemiefasern nach dem Viskosverfahren, vol. II, Berlin, Springer Verlag, 1967, p. 1241.
447. Magel, V. Vortrag auf dem Akron Tire Cord Symp. Akron (Ohio), 26, 1956, p. 4.
448. Elöd, E. ş.a. Melliand Textilber. 27, 1946, p. 103; Textile Res. J. 18, 1948, p. 487.
449. Hermans, P. H. Melliand Textilber, Elöd-Festband, 1951, p. 65.
450. Sissen, W. A. Textile Res. J. 30, 1960, p. 153.
451. Finger, ş.a. Himiceskaia Volokna, 1, 1959, p. 51.
452. Prett, K. Melliand Textilber. 39, 1958, p. 999.
453. Götze, K. Melliand Textilber., 33, 1952, p. 51, 147; Lindner, K-Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe, Stuttgart, 1954; Schwarz şi colab. Surface Active Agents and Detergents, New York, 1958.
454. Ivanowa, T. W. ş.a. Him. Volokna, 2, 1960, p. 30.
455. Müller, H. Kolloid-Z., 97, 1941, p. 153.
456. Busse, J. J. Phys. Chem. 36, 1932, p. 2862.
457. Hermans, P. H. Kolloid-Z., 97, 1941, p. 231.
458. Kratky, H. ş.a. Kolloid-Z., 108, 1944, p. 169.
459. Hubert, ş.a. Kolloid-Z., 98, 1944, p. 175.
460. * * * Brevet francez 822 284 (1946).
461. Sacharow, J. P. Chemiefasern, Leipzig, 1960, p. 397.
462. Haas, K. Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung von Wärme auf Baumwolle, Diss. Univ. Würzburg, 1936, p. 18.
463. Götze, K. ş.a. Zellw., Kunsts., Seide, 1941, p. 129, 331.
464. Ressie, J. Kunsts., 42, 1937, p. 423.
465. Süvern, T. Künstliche Seide, 1926, p. 73.
466. Calistru, E. ş.a. Rev. Celuloză şi hîrtie, 4, 1968, p. 137.
467. Drisch, M. ş.a. Buletin de l'Institut textile de France, 101, 1962, p. 667.
468. Drisch, M. Teintex. 5, 1959, p. 313.
469. Ionescu, M. Cartea operatorului din industria fibrelor chimice, Bucureşti, Editura Tehnică, 1967, p. 71.
470. Herbach, P. Teintex, 5, 1959, p. 314.
471. Kürschner, A. Chemiefasern, 8, 1967, p. 553.
472. Vescia, M. ş.a. Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie, 11, 1965, p. 920.
473. Philipp, B. ş.a. Deutsche Textiltechnik, 1, 1969, p. 14.
474. Schultz, W. ş.a. Textilveredlung, 3, 1966, p. 113.
475. Birenbaum, E. I. ş.a. Textilnaia promîşlenosti, 11, 1962, p. 86.
476. Griffthis, S. D. The Textile Institute and Ind, 3, 1965, p. 54.
477. * * * Chemiefasern, 10, 1964, p. 692.
478. Herbach, P. Rayonne, fibranne et fibres synthetiques, 11, 1964, p. 626.
479. Simionescu, Cr. ş.a. Chimia stufului. Bucureşti, Editura tehnică, 1966, p. 99.
480. Simionescu, Cr. ş.a. Chimia macromoleculară, Iaşi, Institutul politehnic, 1964, p. 320.
481. Konkin, I. Faserforschung und Textiltechnik, 3, 1957, p. 85.
482. Bouriot, I. P. Bull. de l'Institut Textile de France, 103, 1962, p. 1197.
483. Hurtubise, F. Canade Textile Journale, 76, 1959, p. 58.
484. Chabert, J. ş.a. Bull. de l'Inst. Textile de France, 101, 1962, p. 685.
485. Iwanov, E. ş.a. Bull. de l'Inst. Textile de France, 102, 1962, p. 977.
486. * * * Bull. de l'Inst. Textile de France, 102, 1962, p. 944.
487. Drisch, M. ş.a. Bull. de l'Inst. Textile de France, 101, 1962, p. 669.
488. Martin, L. Teintex, 7, 1959, p. 467.
489. Cuvelier, N. Rayonne, fibranne et fibres synthetiques, 1, 1962, p. 82.
490. Martin, L. Rayonne, fibranne et fibres synthetiques, 1, 1965, p. 15.
491. Nauvin, H. L. Textiles Industries, 8, 1966, p. 79.

492. Zaharia, C. Referat prezentat în cadrul doctoranturii la Institutul Politehnic Iași, 1969.
493. * * * Himia i tehnologhia iscusstvennih volokon Sbornic, Moscova, 1959, p. 75.
494. Tairov, S. A. Ciacihiani ș.a. Oborudovanie zavodov iscusstvennih volokon, Moscova, Gislegprom. 1955.
495. Mark, H. F. ș.a. Man-Made Fibers-Science and Technology, vol. II. New York, 1968, p. 81.
496. Moncriff, R. W. Man-Made Fibers, London, National Trade Press, 1959, p. 56.
497. * * * Man-Made Textiles, 32/375, 1955, p. 63.
498. Koslov, P. V. ș.a. Visokomolekul, Soedin, 6, 1965, p. 1964.
499. Sprague, B. S. Textile Res. J. 30/9, 1960, p. 697.
500. Rogovin, Z. A. ș.a. Him Volokna, 4, 1959, p. 27.
501. Rogovin, Z. A. ș.a. Him Volokna, 4, 1959, p. 48.
502. Baibakova, Z. A. ș.a. Him Volokna, 6, 1961, p. 46.
503. Takagi Takeo ș.a. Mod. Textiles Mag. 41/4, 1960, p. 49.
504. Calistru, E. Rev. Celuloză și hîrtie, 5—6, 1964, p. 183.
505. Calistru, E. Rev. Celuloză și hîrtie, 7, 1964, p. 228.
506. Calistru, E. Bul. Inst. Polit. Iași, seria nouă, tom XI/XV, 1965, p. 199.
507. Calistru, E. Bul. inf. Lab. Coloristic, București, 9, 1967, p. 3.
508. Tesi, A. F. Mod. Textiles Mag., 35, 1954, p. 72.
509. * * * Mod. Textiles Mag., 35, 1954, p. 36.
510. * * * Chemiefasern, 6, 1963, p. 409.
511. Virnik, A. D. ș.a. Him. Volokna, 1, 1963, p. 47.
512. Cotea, d. M. ș.a. J. Polymer Sci., 20, 1956, p. 155.
513. Mihailov, M. V. ș.a. Him. Volokna, 3, 1959, p. 18.
514. Einsele, U. Melliand Textilber., 42, 1961, p. 427.
515. Galbraikhr, L. S. Jur. fis. kim. 35/8, 1962, p. 182.
516. * * * Brevet S.U.A. 2 967 086 (1961).
517. Laughlin, K. C. Man-Made Fibers Science and Technology, vol. II. London, Intersci. Publish. 1967, p. 103—119.
518. * * * Ind. Eng. Chem., 53, 1961, p. 563.
519. * * * Tappi, 44, 1961, p. 569.
520. Hathaway, J. L. J. Polymer Sci., 51, 1961, p. 11.
521. * * * Textile Res. J., 33, 1963, p. 754.
522. * * * Brevet francez, 1 375 042 (1963).
523. * * * Textile Res. J., 33, 1963, p. 784, 794.
524. Conrad, C. ș.a. Textile Res. J., 35, 1965, p. 184, 185.
525. Manley, D. Fiber Soc. Meeting, October 1965; Nature 204, 1964, p. 1155.
526. Mark, H. F. ș.a. Man-Made Fibers Science and Technology, vol. II. New York, Intersci. Publish. 1968, p. 1.
527. Calistru, E. Rev. Celuloză și hîrtie, VII, 1, 1959, p. 46; Rev. Celuloză și hîrtie, IX, 9, 1960, p. 283.
528. Calistru, E. ș.a. Rev. Celuloză și hîrtie, 13, 11—12, 1964, p. 400.
529. Ullmanns, K. Encyclopedia, vol. 11, p. 270.
530. Mark, H. ș.a. Man-Made Fibers Science and Technology, vol. II. New York, Intersci. Publosh. 1968, p. 209.
531. Nenițescu, C. D. Tratat de chimie organică elementară, București, Editura Tehnică, 1956, p. 127.
532. Simionescu, Cr. ș.a. St. Cerc. St. II, 3—4, 1951, p. 227.
533. Simionescu, Cr. ș.a. Rev. Celuloză și hîrtie, 1, 1955, p. 7.
534. Simionescu, Cr. ș.a. St. Cerc. St. vol. I, fasc. 2, 1960, p. 105.
535. Loiseleur, J. ș.a. Chimie industrie, vol. 28, 3, 1932, p. 538.
536. Simionescu, Cr. și Calistru, E. St. Cerc. St., vol. 3, fasc. 1, 2, 1952, p. 162.
537. * * * Belgian Plastica, 28, 1972, p. 19, 24.

538. Bertoli Pic. L'industrie Textile, 962, 1967, p. 721.
539. Bailey, J. E. ş.a. Chemistry in Britain, 6, 11, 1970, p. 484.
540. Frehsen, Horst, Melliand Textilberichte, 52, 1, 1971, p. 3.
541. * * * Hautes Polymeres, 21, mai 1970, p. 13.
542. Kanichiro, Obota. Chemical Economy Engineering, aug., 1970, p. 37.
543. Sumia, O. Chemical Economy Engineering, aug. 1970, p. 213.
544. Tengler-Szczepan. Chemik, 9, 1971, p. 334.
545. Janta, S. La papeterie, 1, 1966, p. 28.
546. Schmidt, S. Rev. Celuloză şi hîrtie, 3, vol. 21, 1972, p. 174.
547. Schmidt, S. Wochenblatt für Papierfabrikation 23/24, 1971, p. 1019.
548. Semenova, L. A. ş.a. Textil Prom., 2, 1966, p. 49.
549. * * * Frankfurter Allgemeine-Zeitung, Sommer 1971.
550. Mark, H. ş.a. Encyclopedie of Polymer Science and Technologie, vol. VI, New York, Interscience Publish., 1967, p. 505.
551. Calistru, E. Rev. Celuloză şi hîrtie, 5, 1973, p. 198.
552. Renaud, L. ş.a. Paper Trade Journal, 42, 1970, p. 49.

Partea a III-a

CHIMIA ȘI TEHNOLOGIA FIBRELOR SINTETICE

XXV. Aspecte generale

XXV.1. Istoric

Astăzi fibrele sintetice joacă un rol tot mai important în cele trei mari sectoare de utilizare a lor : îmbrăcăminte, utilizări casnice și cele industriale [1].

Este cunoscut faptul că plecând de la cercetările lui Hermann Staudinger, W. H. Carothers și colaboratorii, s-a descoperit în 1938 *nylonul*, noua mătase de origine chimică. Doctorul Paul Schlack descoperă posibilitatea de a polimeriza caprolactama și de a obține astfel poliamida 6. În 1954, când a avut loc primul Congres mondial pentru fibre chimice, la Paris, s-au comercializat pe plan mondial 150 000 tone de fire și fibre poliamidice. În această perioadă fabricația industrială a fibrelor acrilice și poliesterice era aproape la primii ei pași.

În 1962, data celui de al doilea Congres internațional pentru fibre chimice de la Londra, procentul de fibre textile era de 19%. Din producția totală de fibre, care se ridica în acel timp la 2 661 578 tone reveneau : 63 700 t pentru fibre sintetice ; 442 000 t pentru fibre artificiale.

În anul 1971, data celui de al treilea Congres internațional pentru fibre chimice de la München, s-au estimat în perspective apropiate (anul 1980) și îndepărtate, (anul 2000) liniile generale ale dezvoltării fibrelor chimice, atât în domeniul producției și sortimentului, cât și a pieții propriu-zise, așa cum rezultă din materialele comunicate la acel congres [1].

Observăm că, pînă în prezent, realitatea a depășit întotdeauna previziunile făcute în domeniul economiei mondiale a fibrelor. Astfel, acum șase ani, se estima că capacitatea de producție a fibrelor sintetice pe plan mondial va atinge în 1970, 4,6 mil t, în timp ce producția efectivă a depășit această cifră, astfel : 4,6 mil t fibre poliesterice ; 4,1 mil t fibre poliamidice ; 2,3 mil t fibre acrilice și 1,0 mil t alte fibre sintetice (polipropilenă, policlorură de vinil și altele).

Totodată se semnalează o tendință generală de modificare a proprietăților caracteristice ale fibrelor. Spre deosebire de fibrele din „prima generație” bazate mai mult pe homopolimeri, sînt în avînt fibrele de

„a doua generație“ (fibre modificate, copolimerizate, multicomponente etc.). Se prevede modificarea și îmbunătățirea proprietăților fibrelor față de fibrele standard din anii precedenți.

XXV.2. Tendințe de dezvoltare

Producția de fibre sintetice este în permanentă dezvoltare, ritmul de creștere fiind rapid. Astfel, în timp ce în intervalul 1965—1969 producția fibrelor de bumbac a stagnat, iar a fibrelor de celuloză regenerată și acetat a crescut numai de la 3,4 la 3,6 mil t, producția fibrelor poliamidice a crescut de la 1 la 1,8 mil t, a fibrelor poliesterice de la 0,5 la 1,3 mil t, iar a fibrelor poliacrilonitrilice de la 0,4 la 0,8 mil t.

Pentru anul 1980 se prevăd pentru principalele fibre sintetice producții de 4,1, 4,6 și 2,3 mil t.

Este totuși foarte greu de făcut previziuni exacte cu privire la tendințele de dezvoltare ale fibrelor sintetice, datorită faptului că nu se publică informații tocmai cu privire la cele mai importante lucrări de cercetare. Astfel, într-o lucrare publicată în anul 1964 despre noile tipuri de fibre poliamidice, din șapte tipuri descrise, nici una din fibre nu a intrat în producție industrială până în anul 1971. În schimb nu s-au dat în lucrare nici un fel de informații despre două fibre poliamidice, care în prezent se produc industrial, și anume Nomex (pe bază de poli-*m*-fenilendiaminizoftalimidă) și Quiana (obținută prin policondensarea acidului sebacic cu 4,4-diaminociclohexilmetan).

Dacă se exclud din categoria fibrelor noi, fibrele obținute prin modificarea celor existente sau prin copolimerizare, fibre noi produse industrial în ultimul deceniu, pot fi considerate numai fibrele olefinice, poliuretane și fibrele anorganice, în special cele de carbon.

XXV.3. Fizica polimerilor, element de bază pentru obținerea de fibre cu proprietăți îmbunătățite

Pe baza energiei legăturilor intermoleculare, ar fi de așteptat ca rezistențele mecanice ale fibrelor sintetice să fie mult superioare celor reale. Valoarea redusă a sarcinii de rupere, comparativ cu valoarea teoretică, se datorește imperfecțiunilor și gradului de orientare insuficient al edificiului macromolecular. Un exemplu convingător sînt filamentele de carbon obținute prin piroliza diferitelor fibre organice. Metoda a fost cunoscută de mult timp, însă fibrele nu au căpătat importanță practică decît după ce în ultimul timp, piroliza s-a executat pe fibre în stare întinsă, astfel încît să rezulte fibre bine orientate și care se caracterizează prin sarcini de rupere foarte ridicate.

Se admite că se vor putea realiza fibre cu rezistență deosebit de îmbunătățită prin creșterea gradului de orientare și obținerea unor structuri cu grad de împachetare mai mare. Totuși, fenomenele sînt mult mai complicate decît în aparență, cum rezultă la tratarea termică în stare netensionată a filamentelor termoplastice poliamidice și poliesterice.

Contractia în lungime nu se compensează prin mărirea secțiunii transversale și în consecință greutatea specifică și gradul de împachetare cresc, ceea ce se confirmă röntghenografic, prin creșterea corespunzătoare a gradului de orientare. Contrar așteptărilor, nu numai că sarcina de rupere nu crește, ci dimpotrivă se micșorează. Pentru explicarea fenomenului, se exclude posibilitatea oxidării catenelor macromoleculare și trebuie să se ia în considerație plierea lanțurilor macromoleculare în timpul tratamentelor termice, care poate fi urmărită prin microscopie electronică.

Prin obținerea unui grad de orientare cît mai ridicat, rezultă fibre cu contracție redusă și rezistențe mecanice mari, cum este cazul iutei, comparativ cu bumbacul și a fibrelor polinozice comparativ cu celofibrele clasice.

Fibre cu grad de orientare îmbunătățit se obțin nu numai prin metode fizice, ci prin anumite tratamente, ca de exemplu procedeul Coats care se aplică industrial și se referă la tratarea țesăturilor de bumbac cu amoniac lichid.

Un alt factor care influențează proprietățile fibrelor este repartizarea masei moleculare pentru un anumit polimer. Informațiile în acest domeniu sînt numai parțiale și din punct de vedere practic, în stadiul actual al tehnologiei, nu se poate trece la o fracționare economică a polimerilor în funcție de gradul de polimerizare, în scopul îmbunătățirii caracteristicilor fibrelor, pe baza realizării unor structuri mai uniforme.

XXV.4. Procedeuri tehnologice noi

Procedeurile de filare, umed, uscat și din topitură, ultimul fiind cel mai favorabil, dacă bineînțeles natura polimerului permite folosirea sa, nu se aplică la toți polimerii. Printre metodele noi se citează procedeul prin despicare, procedeul din emulsie ca la fibrele de teflon, sau procedeul prin piroliza fibrelor organice.

Fibre relativ noi sînt fibrele bicomponente și fibrele din amestecuri de polimeri. Neuniformitatea se manifestă fie prin structuri adiacente (de exemplu Cantreco și Orlon-Sayelle) ca la fibrele de lînă, fie prin structuri de miez și înveliș.

Amestecuri de polimeri, în special poliamide și poliesteri se utilizează în special pentru corduri, dar și pentru fibrele polipropilenice cu afinitate pentru coloranți. La aceste amestecuri, criteriul de compatibilitate

joacă un rol important. Pentru anumite scopuri (afinitate pentru coloranți) pare mai avantajos de a folosi amestecurile de polimeri compatibile, în timp ce proprietățile mecano-textile ale fibrelor din amestecuri de polimeri necompatibili sînt adesea mai bune decît era de așteptat. Fibra Source din amestec de 30% poliester și 70% poliamidă 6 are un caracter mătăsos foarte apropiat de al mătăsii naturale. În acest caz avem de a face cu doi polimeri necompatibili, cu structura microeterogenă.

Un amestec de polimeri de tip nou îl reprezintă fibra Anim. Spre deosebire de fibrele cu proprietăți de elastomeri care sînt copolimeri bloc, la fibrele Anim 8 avem de a face cu un amestec de doi copolimeri. Unul conține 70% acrilonitril, 20% acrilat de etil și 10% metilacrilamidă, iar celălalt cu caracter de cauciuc, 70% acrilat de etil, 20% acrilonitril și 10% metilacrilamidă.

Principalele probleme asupra cărora se concentrează atenția cercetătorilor rezultă și din studiul brevetelor de specialitate. Din 280 brevete din anul 1970, 41 se referă la fabricarea fibrelor bicomponente, 188 la modificarea afinității față de coloranți și 51 la modificarea altor proprietăți ale fibrelor. Din cele 188 brevete, 78 se referă la fibrele polipropilenice, 62 brevete se ocupă cu vopsirea în masă și 9 cu tratamente ulterioare [2].

În ceea ce privește modificarea caracteristicilor fibrelor, cea mai mare parte se ocupă cu reducerea tendinței de ardere, în special a fibrelor celulozice și poliacrilonitrilice și micșorarea tendinței de încărcare cu electricitate statică. Nu există o relație liniară simplă între încărcarea cu electricitate statică și capacitatea de absorbție a apei de către fibre, așa cum se afirmă frecvent. Un rol important îl joacă și configurația macromoleculei în legătură cu gradul de orientare și organizare structurală.

XXV.5. Fibre sintetice speciale : profilate și goale în interior

Una din realizările mai importante din ultima perioadă în producția de fibre sintetice constă în obținerea de fibre profilate sau fibre goale în interior, aceasta în special la fibrele poliamidice și poliesterice [3].

Fibrele goale în interior au o serie de avantaje, și anume :

- crește într-o măsură însemnată volumul firelor respective ;
- se îmbunătățesc proprietățile termoizolante ale fibrelor ;
- se îmbunătățește stabilitatea dimensională ;
- se realizează fibre cu un grad de încrețire îmbunătățit și mai stabil.

Toate acestea au ca efect o reducere a greutateii produselor din aceste fibre, ceea ce permite realizarea unei economii de materie primă, care într-o serie de cazuri ajunge pînă la 40%. Rezistența la purtare a produselor respective a crescut cu peste 20%, concomitent cu o îmbunătățire

țire apreciabilă a aspectului exterior. În prezent are loc o lărgire permanentă a domeniului de utilizare a firelor goale în interior.

În ceea ce privește obținerea de fire profilate, la început au fost realizate fibre cu secțiune sub formă de stea, cu un număr diferit de colțuri. Practic se pot obține fire cu orice profil dorit. Fibrele cu profil special se realizează cu ajutorul unor filiere cu duze de construcție specială, cât și cu ajutorul unor tehnologii speciale [4].

La producerea fibrelor goale în interior și cu profile speciale s-a mers pe două căi: crearea unor porțiuni goale în interiorul fibrei, până la patru canale goale și stabilirea unui raport optim între substanța fibroasă și partea goală.

S-au creat fibre cu cele mai diverse profile și bineînțeles că s-a pus problema ce tip de profil este cel mai indicat pentru utilizarea pe scară industrială. După o serie de lucrări efectuate pe scară largă, inclusiv probe de purtare, au fost alese patru profile: trilobal, stea cu cinci colțuri, stea cu 10 colțuri și o fibră goală în interior.

Fiecare din aceste tipuri speciale își au specificul lor, care condiționează destinația fibrei și caracterizează produsele finite realizate din acestea [5].

XXV.5.1. *Fibre cu secțiune trilobală*

Fibrele poliamidice cu secțiune trilobală cât și produsele finite realizate din acestea au un luciu specific, care în general amintește de luciul briliantelor.

Acest efect nou, bazat pe refracția luminii pe suprafața plană nu dispare nici după spălări repetate. Ciorapii pentru femei au un aspect auriu. Puloverele, jachetele, lenjerie de corp și lenjerie de noapte, mănușile și ciorapii, covoarele etc. sînt articole care încep să fie produse pe scară largă din fibre cu acest profil. Gama articolelor respective este în permanentă creștere.

De asemenea se realizează produse interesante prelucrînd fibre poliamidice cu secțiune trilobală în amestec cu fibre poliamidice cu secțiune circulară. Aceste fire se utilizează în urzeli pentru costume bărbătești, ceea ce permite obținerea unor țesături cu tușeu deosebit, cu o stabilitate ridicată a formei și o mai bună penetrabilitate la aer. Trebuie subliniat faptul că în ultimul timp s-au bucurat de un succes deosebit covoarele realizate din fire profilate cu secțiune trilobală [6]. În cazul utilizării firelor de aceeași finețe, este mai greu de îndoit un fir cu profil trilobat decît un fir cu profil circular. De aceea, deformarea covorului, datorită presiunii exercitată pe aceasta este mai redusă atunci cînd se folosesc fire poliamidice cu profil trilobal. De asemenea și aspectul covorului este deosebit de reușit. Murdărirea vizibilă a covoarelor realizate din fir cu

profil trilobal este mult mai redusă decât murdărirea cu aceeași cantitate de impurități la firele cu fir circular [7]. Cauzele acestui fenomen încă nu sînt clarificate.

XXV.5.2. *Fibre cu secțiune în formă de stea cu cinci colțuri*

Fibrele cu secțiune în formă de stea cu cinci colțuri se produc atît cu porțiuni goale în interior cît și sub formă de fibre pline. Fibrele profilate poliamidice cu secțiune în formă de stea cu cinci colțuri fără porțiuni goale în interior, au deocamdată un domeniu relativ limitat de utilizare. Aceste fibre se utilizează pentru producerea unor articole care trebuie să fie rezistente la purtare, fără să necesite proprietăți deosebite de termoizolare și tușeu plin lînos. Acest tip de fibre este în special indicat pentru producerea țesăturilor destinate pentru îmbrăcăminte de lucru. Probele practice de purtare, efectuate la țesături tip diagonal din fire poliamidice cu secțiunea circulară și fire profilate cu secțiunea amin-tită mai sus au demonstrat faptul că la cele cu secțiunea profilată nu a apărut fenomenul de piling, pe cînd la cele cu secțiune circulară pilingul a apărut după numai două săptămîni.

Printre alte domenii de utilizare a fibrelor profilate cu secțiune de stea în cinci colțuri sînt: gabardina, poplinuri și diferite țesături destinate impermeabilizării. Adăugarea unor astfel de tipuri de fibre în amestec îmbunătățește penetrabilitatea la aer a produselor, cît și rezistența la uzură, influențînd în mod favorabil și aspectul exterior.

Țesăturile realizate din fire filamentare de acest tip, seamănă într-o anumită măsură cu țesăturile din mătasea naturală. Spre deosebire de tușeul neted, alunecos al țesăturilor din fire poliamidice și poliesterice cu secțiune circulară, cele realizate din fire profilate cu secțiunea de stea cu cinci colțuri au un caracter mai creponat și un tușeu mult mai plăcut. De asemenea, crește rezistența la deplasare a firelor, ceea ce îmbunătățește calitatea produselor.

XXV.5.3. *Fibre profilate cu secțiune de stea cu zece colțuri*

Firul monofilamentar profilat cu secțiunea de stea în 10 colțuri este destinat producerii ciorapilor pentru femei.

Produsele realizate din aceste fire prezintă proprietăți mult îmbunătățite în ceea ce privește purtarea [4]. De exemplu, o probă de purtare comparativă, făcută din fire poliamidice profilate a arătat că după o purtare de 15 zile, calitatea ciorapilor din fire profilate cu secțiunea menționată mai sus s-a redus cu circa 60%, pe cînd ciorapii din fire cu secțiunea circulară s-au distrus complet.

XXV.5.4. Fibre goale în interior

Fibrele profilate goale în interior, poliamidice și poliesterice, se deosebesc din punct de vedere al caracteristicilor de fibrele obișnuite poliamidice poliesterice. Aceste fibre se utilizează atât sub formă de fire filamente, cât și fire tăiate.

Utilizarea firelor monofilamentare goale în interior, încă nu a dat rezultatele scontate la ciorapii pentru femei, cu toate că durata de purtare a ciorapilor s-a dublat de la 30 la 60 zile. Ciorapii nu au corespuns la purtare din punct de vedere fiziologic. Tușeul a fost destul de rigid, ceea ce a creat un efect neplăcut. Folosind firele monofilamentare profilate și goale în interior, nu se mai observă această deficiență. Ciorapii au același tușeu moale, plăcut, asemănător ciorapilor din fire cu secțiune circulară. Datorită părții goale în interior, se îmbunătățesc proprietățile termoizolante. Durata de purtare a ciorapilor din fire multifilamentare goale în interior, se dublează.

Utilizarea firelor multifilamentare profilate goale în interior la tricouri urzite prezintă o serie de avantaje. În funcție de cerințele consumatorilor, transparența tricotului se reduce, luciul este discret, iar tușeul moale, plăcut și plin. De exemplu, tricourile tip charmeuse din fire poliamidice profilate cu finețea de 30 den (3,3 tex) prezintă următoarele avantaje : transparență redusă, voluminozitate mai mică, proprietăți termoizolante îmbunătățite, tușeu și luciu mult mai plăcut (luciul asemănător mătăsii naturale). În ceea ce privește transparența tricourilor, care la o serie de produse nu este dorită, ea este îmbunătățită cu 45—50% la produsele realizate din fire filamente profilate goale în interior.

Se știe că firele poliamidice cu secțiune circulară pot fi transformate în fire voluminoase. Pentru această operație este necesar un consum mare de muncă și cheltuieli ridicate. Utilizând firele profilate goale în interior, pot fi obținute aceleași rezultate, iar în anumite cazuri chiar superioare. Este un fapt dovedit că firele profilate goale în interior au tendința pronunțată la ondulare și însăși partea goală a fibrei dă un efect de voluminozitate a fibrei și produsului respectiv.

Un rol deosebit de important prezintă tipul de fibră gol în interior la producția de fibre tăiate la lungimea bumbacului sau lînii. Pe lângă faptul că fibra este mult mai elastică, ea este mult mai încrețită, ceea ce îmbunătățește filabilitatea fibrelor. Voluminozitatea palelor din fibre profilate goale în interior este de câteva ori mai mare decât a palelor din fibre obișnuite.

Datorită acestor caracteristici îmbunătățite cât și a unei adezivități mărite, cu o eficiență favorabilă asupra desfășurării procesului de filare și asupra aspectului produselor, fibrele poliamidice pot găsi noi domenii de utilizare, care înainte nu erau accesibile acestora, datorită caracterului

„nelinos” al fibrei și tendinței pronunțate de formare a pilingului. Posibilități largi se deschid în acest caz în special în filatura de lână cardată. La producerea unor țesături cu rezistență mărită, care pe lângă această însușire mențin un aspect și tușeu bun, precum și o serie de proprietăți fiziologice speciale, se adăugau în amestecuri un procent limitat de fibre sintetice poliamidice și anume în general doar 10—15%. În condițiile de utilizare a fibrelor profilate goale în interior, pot fi adăugate în amestec până la 40% fibre sintetice, ceea ce are ca efect o creștere a rezistenței țesăturilor cu cel puțin 20%. Concomitent cu aceasta, are loc și o reducere a greutateii produselor și o îmbunătățire a penetrației aerului, fără reducerea însușirilor termoizolante, ci din contra în multe cazuri constându-se chiar o îmbunătățire. Greutatea țesăturilor pentru paltoane și pardesie pentru femei și bărbați produse din amestecuri de 40% fibre poliamidice profilate goale în interior și 60% lână se reduce cu 20%.

La producerea firelor cu fibre profilate goale în interior există posibilitatea creșterii fineții acestuia cu circa 45%. Acesta este un fapt important, deoarece permite realizarea țesăturilor mai ușoare, cu o bună rezistență. Țesăturile produse din 100% fibre profilate goale în interior au o capacitate termoizolantă cu cel puțin 15—20% mai bună decât cea a țesăturilor similare produse din fibre cu secțiune circulară. Probe de purtare comparativă efectuate cu costume și paltoane din amestecuri de fibre poliesterice profilate goale în interior și lână (proporțiile de amestec 55/45% și 40/60%) au demonstrat, pe lângă o reducere însemnată a greutateii țesăturilor și evitarea aproape integrală a efectului piling.

Folosirea fibrelor profilate, atât poliamidice cât și poliesterice, se poate face pe scară destul de largă în țesătorie și tricotaje cu toate că aceasta mai este legată de o serie de deficiențe și greutăți.

În țesătorie s-au realizat în ultimul timp articole din fibre profilate poliesterice, în special rochii, pardesie ușoare, produse decorative, cravate, iar fibrele profilate poliamidice și-au găsit un domeniu mai larg de aplicabilitate în sectorul lenjeriei de corp.

Intrucât firele profilate se realizează obișnuit la o finețe ridicată, numărul de defecte în tricot este mai mare decât cel uzual [8]. Alte probleme legate de tricotare nu apar în mod obișnuit în special când se acordă o atenție deosebită urzirii. Locul unde se produc obișnuit ruperile de fire sînt marginile sulurilor de urzeală. Uniformitatea vopsirii produselor finite nu este chiar la fel de bună ca la cele din fire circulare. Aceasta se datorește unor aspecte optice și parțial condițiilor de filare.

Cu toate că firele filamentare cu secțiune circulară și-au asigurat pentru moment o poziție dominantă sub formă de fire texturate pentru îmbrăcăminte exterioară, ciorapi, șosete, ciorapi-chiloți, firele profilate au început să pătrundă tot mai mult în acest sector (îmbrăcăminte exterioară produsă pe mașini cotton, mașini de tricotat plane și mașini de tricotat circulare cu maioze). A reieșit totuși că folosirea firelor speciale

profilate în locul celor texturate prezintă o serie de dificultăți. Defectele firelor profilate apar mult mai mult în evidență în produsul finit, decât la cele din fire texturate obișnuite.

Domeniul realizării firelor profilate, de diferite tipuri și profile, inclusiv cele goale în interior, este în plină dezvoltare și în viitorul apropiat fără îndoială că vor apare îmbunătățiri substanțiale în acest domeniu, care vor permite lărgirea gamei lor de utilizare.

XXV.6. Clasificarea fibrelor sintetice

Ca și ceilalți polimeri, întâlnim și în domeniul fibrelor sintetice mai multe criterii de clasificare, din care se rețin cele mai des întâlnite [9] și anume :

- clasificarea chimică ;
- clasificarea practică.

XXV.6.1. *Clasificarea chimică*

Aceasta are la bază principiul diferențierii fibrelor după structura lor chimică. După acest criteriu, fibrele sintetice se împart în două clase :

- fibrele sintetice heterocatenare ;
- fibrele sintetice carbocatenare.

Fibrele heterocatenare se caracterizează prin aceea că în afara atomilor de carbon, în lanțul macromolecular al polimerului, se găsesc și atomi ai altor elemente, ca de exemplu : azot, oxigen, sulf etc. Ele se obțin, în general, prin reacții de policondensare sau reacții de transformare a ciclurilor în polimeri liniari. În această categorie intră fibrele poliamidice, poliuretane și poliesterice care se filează în general din topitură.

Fibrele carbocatenare sînt acelea a căror catenă sau al căror lanț principal al macromoleculei polimerului conține numai legături carbon-carbon. În această clasă intră fibrele polivinilice, poliacrilonitrilice, poliolefinice etc. a căror polimeri se obțin prin reacții de polimerizare în lanț — polimerizare radicalică sau ionică — și se filează în special din soluție.

Tot o clasificare chimică poate fi considerată și împărțirea fibrelor sintetice ținînd seama de tipul de reacții în urma cărora se formează :

- fibre sintetice de polimerizare ;
- fibre sintetice de policondensare ;
- fibre sintetice de poliadiție.

XXV.6.2. Clasificarea practică

Aceasta se face pe baza proprietăților pe care le posedă fibrele sintetice. Astfel, după cercetătorii germani deosebim :

— fibre sintetice termoplastice care se caracterizează prin rezistență mare la frecare și număr de duble îndoituri ridicat (fibre poliamidice și poliuretane);

— fibre sintetice termoplastice cu rezistență superioară la acțiunea luminii și a agenților atmosferici, fibrele poliacrilonitrilice.

După alți autori există o clasificare tehnică, care este întocmită după principiul asemănării cu fibrele naturale, și anume :

— fibre asemănătoare cu mătasea naturală, fibrele poliamidice ;

— fibre asemănătoare cu lina, fibrele poliacrilonitrilice și poliesterice ;

— fibre asemănătoare cu bumbacul, cum sînt fibrele obținute din polialcoolvinil și cele din copolimeri. Trebuie de reținut că sub eticheta de fibre sintetice se cuprind un număr mare de denumiri comerciale.

În raport cu cerințele se poate modifica aspectul, netezimea, ondulația, luciul, finețea, lungimea, rezistența, alungirea, elasticitatea, greutatea specifică, umflarea, conductibilitatea termică, afinitatea față de coloranți etc.

În afară de mijloacele chimice și mecanice de îmbunătățire, unele proprietăți se ameliorează prin asocierea fibrelor sintetice, în anumite proporții — în cursul prelucrării textile — cu fibre naturale și artificiale, care posedă tocmai acele calități care lipsesc anumitor fibre sintetice.

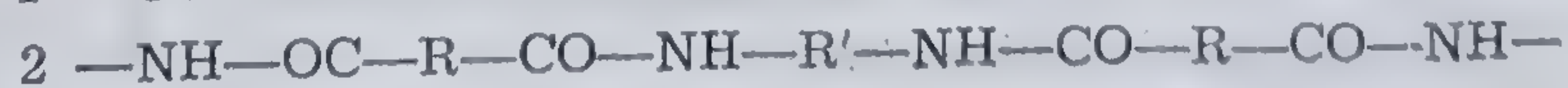
XXVI. Fibre sintetice heterocatenare

XXVI.1. Fibrele poliamidice

Poliamidele [10] sînt substanțe macromoleculare ce conțin în lanțul principal o alternanță de grupe funcționale amidice între radicali organici $R = (CH_2)_n$



Pentru fibrele sintetice sînt necesare poliamide liniare neramificate, care sînt și cele mai importante, la care deosebim două tipuri structurale, și anume :



La primul tip, radicalul CH_2 este cuprins între grupa $-CO-$, pe de o parte și grupa $-NH-$ pe de altă parte, în vreme ce la cel de al

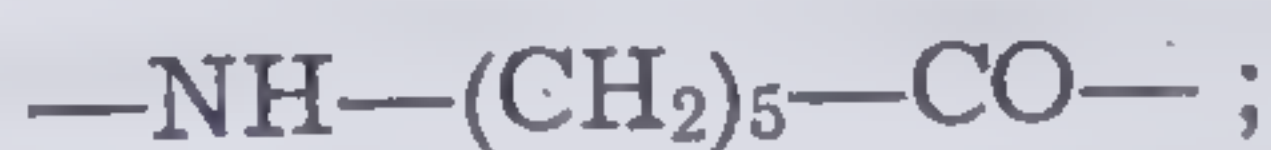
doilea, radicalul este cuprins între două grupe identice, fie —CO— , fie —NH— .

Aceste două tipuri structurale de poliamide corespund celor două tipuri de sinteză, provenind din autopolicondensarea ϵ -aminoacizilor sau prin policondensarea între diacizi și diamine.

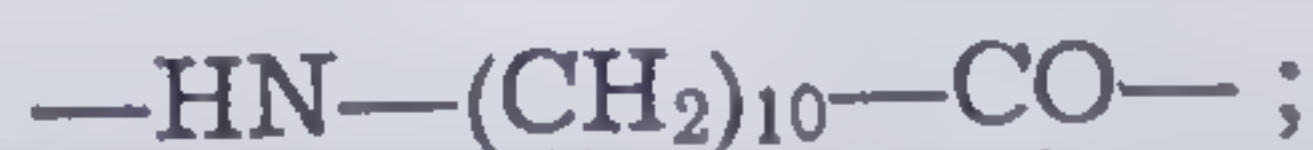
În general, denumirea de poliamidă este sinonimă cu aceea de nylon — denumire care a fost dată primei poliamide industrializate în S.U.A., obținută din acid adipic și hexametilendiamină, care nu mai este marcă de fabricație, ci s-a generalizat [11].

Literatura utilizează o nomenclatură sistematică, foarte comodă pentru prescurtări, aceea potrivit căreia poliamida este caracterizată printr-o cifră indicatoare a numărului de atomi de carbon ai aminoacidului sau prin două cifre indicatoare ale numărului de atomi de carbon ai diaminei și ai diacidului. Astfel întâlnim :

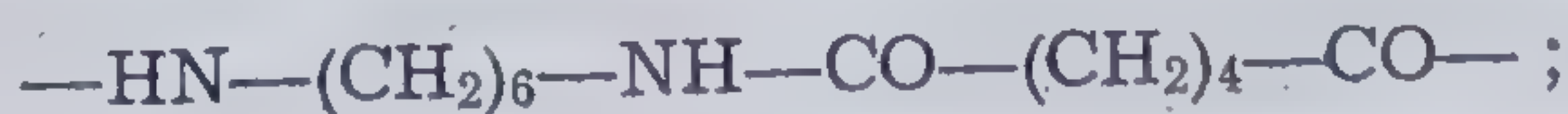
Poliamida 6 (nylon 6) = poliamida acidului ϵ -aminocapronic :



Poliamida 11 (nylon 11) = poliamida acidului ϵ -aminoundecanoic :



Poliamida 6,6 (nylon 6,6) = poliamida hexametilendiaminei cu acidul adipic :



Poliamida 6,10 (nylon 6,10) = poliamida hexametilendiaminei cu acidul sebacic :



Această nomenclatură se aplică și copoliamidelor, în plus la acestea se indică în paranteză și proporția componentului. De exemplu, poliamida 6,6/6 (60 : 40), copoliamida nylonului 6,6 cu nylon 6 în proporție de 60 : 40.

Primele țări producătoare de fibre poliamidice pe scară industrială au fost S.U.A. (concernul Du Pont) și Germania (fostul concern I. G. Farbenindustrie).

Du Pont fabrica în anul 1939 mătase poliamidică „nylon” în urma descoperirilor lui Carothers din anul 1935, prin policondensarea acidului adipic cu hexametilendiamină. În Germania, pe baza cercetărilor lui Schlak, încep la sfârșitul anului 1939 lucrările preliminare pentru fabricarea mătăsii poliamidice din caprolactamă. Inițial, s-au obținut fire pentru perii „Perluran” și numai mici cantități de mătase [1940] perlon. În timpul celui de al doilea război mondial intră în funcțiune în 1943 prima instalație industrială pentru mătasea perlon la Leuna, apoi fabrica de la Schwartz. În 1945 producția încetează aproape complet, pentru ca la începutul anului 1946 să se treacă la producția normală. Apoi se

poliamida 11 (din acid aminoundecanoic) și poliamida 12 (din polilaurin-lactamă).

În faza de dezvoltare se află fibrele :

— MXDA (din poliamida aromatică), nylon 2 (din betalactam), nylon 4 (din pirolidonă), nylon 8 (din metoxilpoliamidă 6.6) etc.

În fază de laborator se găsesc în cercetare și perfecționare fibrele nylon 28, 46, 56, 69, 76, 91, 96 și 106.

Pe scară ceva mai largă se fabrică nylon 11 și 12 și firul N 44 pentru anvelope, produse de Du Pont [7].

Proprietățile fizice ale poliamidelor care prezintă importanță pentru consumatori sînt următoarele :

— sarcină la rupere ridicată, legată de o alungire la rupere ridicată, care are ca urmare o acumulare importantă de energie înainte de efectuarea ruperii ;

— rezistență mare la frecare ;

— proprietăți elastice bune și anume un grad de elasticitate și o viteză de revenire după deformare foarte bună, în special după deformări de natură redusă ;

— capacitatea ca într-o formă anumită, prin acțiunea temperaturii și umidității, să fie fixată, adică posibilitatea realizării unei foarte bune stabilități dimensionale ;

— punct ridicat de topire pentru toate scopurile practice ;

— rezistență deosebită la obosire ;

— contracție controlată fără modificări substanțiale ale celorlalte proprietăți fizice.

Domeniile de utilizare ale firelor poliamidice de bază, adică ale tipului 6 și 66 variază în timp și de la țară la țară, în funcție de condițiile locale specifice.

XXVI.2. Diferite întrebuințări ale poliamidelor

XXVI.2.1. Fire poliamidice texturate

Pe plan mondial, procentul cel mai ridicat de fire voluminoase se realizează din poliamide 66 [12]. Aceasta se datorește faptului că poliamida 66 are punctul de topire mai ridicat, putînd fi prelucrat cu ajutorul unor metode termice la temperaturi mai ridicate decît este posibil aceasta la poliamida 6. Aceasta are ca efect o mai bună desfășurare a procesului termic, cît și o fixare de calitate superioară. Modulul de elasticitate mai ridicat al poliamidei 66 permite realizarea unor ondulații (încrîturi) mai rigide ale fibrelor în comparație cu poliamida 6. Folosirea

poliamidei 66 prezintă o serie de avantaje în purtare. Între altele aceste fire se folosesc pentru ciorapi bărbătești, costume de baie și țesături supraelastice.

XXVI.2.2. *Tricoturi din urzeală*

Realizarea firelor poliamidice a transformat procedeul de tricotare din urzeală într-unul din procesele cele mai importante din domeniul textil. Datorită proprietăților fizice ale firelor poliamidice există posibilitatea realizării unor produse dese, ușoare și cu o bună stabilitate dimensională. Rezistența mare și alungirea ridicată la rupere, revenirea rapidă după deformări, cât și uniformitatea deosebită a firelor filamentare, sînt condiții de bază pentru tricotarea din urzeală. Datorită uniformității firelor, pot fi realizate urzeli mari, ceea ce permite desfășurarea procesului de tricotare fără întrerupere timp îndelungat, cu randamente ridicate de lucru.

Tricotul, așa cum se obține la mașina de tricotat din urzeală, nu are stabilitatea dimensională a unui produs țesut și nici stabilitatea dimensională cerută de consumator datorită structurii sale. Termoplasticitatea poliamidelor permite eliminarea acestei dificultăți. Prin folosirea adecvată a temperaturii și umidității se realizează produse cu excelentă stabilitate dimensională. Condițiile de fixare la cald necesare pentru poliamidă 6 și poliamidă 66 ies în evidență în acest produs. Fixarea produselor din poliamidă 6 se face de obicei la 190 °C. În acest caz, sînt necesare instalații care să asigure menținerea constantă a unor temperaturi în cadrul unor variații de 2 °C. Limitele temperaturilor pentru poliamide 66 sînt mai mari. Fixarea se poate realiza la temperaturi cuprinse între 210 și 230 °C. Fără un control strict pot fi obținute produse corect fixate la temperaturi care se găsesc peste temperaturile de înmuiere a produselor din poliamidă 6.

XXVI.2.3. *Ciorapi pentru femei*

Ciorapii din fire poliamidice pentru femei sînt un produs foarte răspîndit, întrucît practic nu există un alt fir care să fie mai indicat în acest scop. Proprietățile fizice ca : rezistența la alungire, revenirea rapidă după deformări, rezistența la frecare și posibilitatea de fixare la cald asigură o situație preponderentă firelor poliamidice.

În acest domeniu s-au creat și cîteva tipuri noi de fire voluminoase, ca de pildă firele tip Tendrele și Cantrece. Firul Cantrece își pune în valoare încrețirea și contracția în timpul imprimării formei și totodată permite realizarea unui cîmp de ochiuri uniforme atunci cînd ciorapul este îmbrăcat pe picior [12].

XXVI.2.4. *Noi fire experimentale poliamidice pentru bluze și rochii*

Produsele care pun cerințe deosebite sînt bluzele, rochiile pentru femei și lenjerie de corp, din fire filamentare fine. Cu toate că aceste produse prezintă avantaje însemnate în ceea ce privește lavabilitatea, neșifonabilitatea și durabilitatea, mai sînt încă o serie de probleme nerezolvate în ceea ce privește confortul de purtare, tușeul, luciul, drapajul etc. care împiedică o și mai largă pătrundere a acestor produse pe piață.

XXVI.2.5. *Fire pentru tricotat manual*

Firele pentru tricotatul manual sînt un produs realizat din fibre poliamidice 66, specific anumitor țări și în special Angliei. Consumul acestor tipuri de fire a crescut într-o măsură însemnată în ultimii ani. Majoritatea acestor tipuri de fire se folosesc pentru îmbrăcăminte de copii mici. Produsele realizate din aceste fire asigură lavabilitate ușoară, uscare și călcare în bune condiții. Firul este moale, ceea ce asigură o tricotare manuală ușoară și plăcută. Datorită ondulațiilor este suficient de voluminos pentru a acumula aer în scopuri de izolare. Își revine suficient de bine după deformări, pentru a menține forma inițială a produsului respectiv. Îmbrăcămintea pentru copii realizată din aceste fire își menține forma chiar după spălări repetate efectuate la mașina de spălat.

XXVI.2.6. *Fire pentru covoare*

În ultimul timp producția de covoare și în special a celor din fire sintetice a crescut mult. Aceasta se datorează mai ales proprietăților fibrelor poliamidice, ceea ce și explică faptul că ele se utilizează tot mai mult pentru acest articol de larg consum.

Amestecarea fibrelor poliamidice cu lînă, în scopul realizării de fire pentru covoare nu creează dificultăți. În funcție de necesitate pot fi utilizate fibre cu finețea, lungimea și numărul de încrețituri necesare. Utilizarea în amestec a 20% fibre poliamidice la fire textile pentru covoare, a devenit astăzi uzual pentru covoarele tip „Axminster“, cît și pentru alte tipuri de covoare de bună calitate. Acest adaos de 20% fibre poliamidice mărește durata de utilizare a covorului cu aproape de 3 ori în comparație cu cel din lînă 100%. Stabilitatea dimensională a fibrelor poliamidice, în special a fibrelor fixate, menține torsiunea și rigiditatea firului, ceea ce are ca urmare că ele își mențin forma inițială, asigurînd covorului un aspect mai bun, respectiv dîndu-i o perioadă mai îndelungată aspectul unui covor nou.

Concomitent cu utilizarea fibrelor poliamidice pentru covoare s-a dezvoltat mult și producția de covoare „tufting“, procedeu care permite obținerea unor covoare mai ieftine decât cele țesute. Pentru acest procedeu de țesere se realizează și fire după sisteme de mare productivitate de filare, în general fire ieftine, ceea ce permite obținerea acestui covor la un preț redus față de alte tipuri de covoare.

Pentru producerea de covoare se utilizează în ultimul timp în cantități mari și cu foarte bune rezultate fire poliamidice texturate. Se realizează atât din poliamidă 6, cât și din poliamidă 66 [6, 11]. În cadrul acestor fire se utilizează fire polifilamentare între 1 000 și 3 700 den. Pe piață au apărut o serie de fire texturate special elaborate pentru covoare, produse de diverse firme sub diferite denumiri comerciale: Nevoflor, Allyn, Cumuloft, BX₂₁ majoritatea cu secțiune trilobală.

Chiar în decursul procesului de filare firele primesc un avantaj special care asigură o bună prelucrare a produsului respectiv. Totodată se asigură și un tratament antistatic care previne încărcarea electrostatică a firelor atât în procesul de prelucrare cât și în „purtare“. Fibrele se realizează atât în culoare albă cât și în culori care se vopsesc diferit cu diverși coloranți, ceea ce permite realizarea unor culori și nuanțe plăcute și variate.

XXVI.2.7. *Utilizarea firelor poliamidice în scopuri tehnice*

Majoritatea produselor tehnice sînt realizate din poliamide 66. Cele mai importante produse tehnice, în special în S.U.A. și Anglia, sînt rețele cord pentru anvelope, curele de antrenare, curele trapezoidale, inserții realizate pentru diverse alte scopuri, produse destinate industriei navale, diferite tipuri de odgoane [7]. Mai puțin important sînt plasele de pescuit, centurile de siguranță pentru automobile, ața de cusut și filtrele care prezintă o pondere însemnată.

Utilizarea fibrelor poliamidice pentru rețele cord se face dintr-o serie de motive bine determinate [13, 14]. Rezistența mare a firelor, rezistența la șocuri și la oboseală (foarte ridicate la firele poliamidice) permit ca o anvelopă cu rețea de poliamide să reacționeze în mod corespunzător chiar și la cele mai mari solicitări. Comportarea poliamidei 66 la temperaturi ridicate este în acest caz foarte importantă [12]:

XXVI.2.8. *Utilizarea fibrelor sintetice din poliamidele 11 și 12*

Proprietățile sarcină-alungire cât și elastice ale acestor poliamide sub formă de fir sînt greu de deosebit față de poliamida 66 și poliamida 6 [12]. Deoarece punctele de topire se găsesc cu circa 70 °C sub cele ale poliamidei 66, ele pot fi mai greu utilizate pentru astfel de scopuri textile, care

necesită tratamente termice în producerea lor. O excepție sînt acele procese unde este necesară topirea ca în unele cazuri la folosirea insertiilor sau lipire de țesătură.

Un avantaj pentru unele produse este capacitatea redusă de absorbție a umidității, deoarece caracteristicile mecanice sînt practic aceleași, indiferent dacă produsul este uscat sau umed.

Produsele realizate din poliamidele 11 sau 12 se spală ușor și se usucă repede. Ele pot fi folosite pentru majoritatea textilelor, însă se pretează în special pentru lenjerie pentru femei și ciorapi bărbătești.

Tot aici mai trebuie arătat că în ultimul timp s-au produs poliamide stabile la temperaturi ridicate. Printre acestea se menționează și firul Nomex produs de Du Pont [12]. Acest fir are exact un punct ridicat de topire (400°C), stabilitate termică excepțională la temperaturi mult mai ridicate ca poliamida 66 sau 6, rezistențe la alungirea la rupere asemănătoare cu a poliamidei 66. Modulul de elasticitate care este de aproape patru ori mai ridicat ca al poliamidei 66 fac ca acestea să fie deosebit de utile produselor unde sînt necesare bune proprietăți mecanice la temperaturi ridicate.

Printre domeniile de utilizare pot fi menționate îmbrăcăminte specială pentru scopuri industriale sau militare, costume pentru piloți, huse supuse la temperaturi mari, țesături pentru filtrarea gazelor fierbinți etc.

Dezvoltările de noi fire poliamidice continuă și prin crearea de fire bicomponente cu noi caracteristici [10].

XXVI.3. Procesul tehnologic de obținere a fibrelor sintetice poliamidice

Fazele principale a procesului tehnologic de obținere a fibrelor chimice se pot concretiza astfel :

- preparția chimică — care în cazul fibrelor sintetice constă în sinteza monomerului și obținerea produsului macromolecular prin polimerizare sau policondensare ;

- filarea din topitură sau soluții ;

- operații de finisaj chimic și textil.

În ceea ce privește prima fază larg dezbătută în literatura română de specialitate [15, 16, 17] nu o vom trata în această lucrare deși în cazul industriei noastre de fibre sintetice și această etapă are loc în combinatul de fibre [9]. Vom reține numai faptul că polimerizarea caprolactamei constituie o operație extrem de delicată, obținerea unei fibre de calitate corespunzătoare fiind determinată de calitatea polimerului obținut. Utilizări diferite ale polimerului (fire mătase, fire tehnice, fibre scurte în-

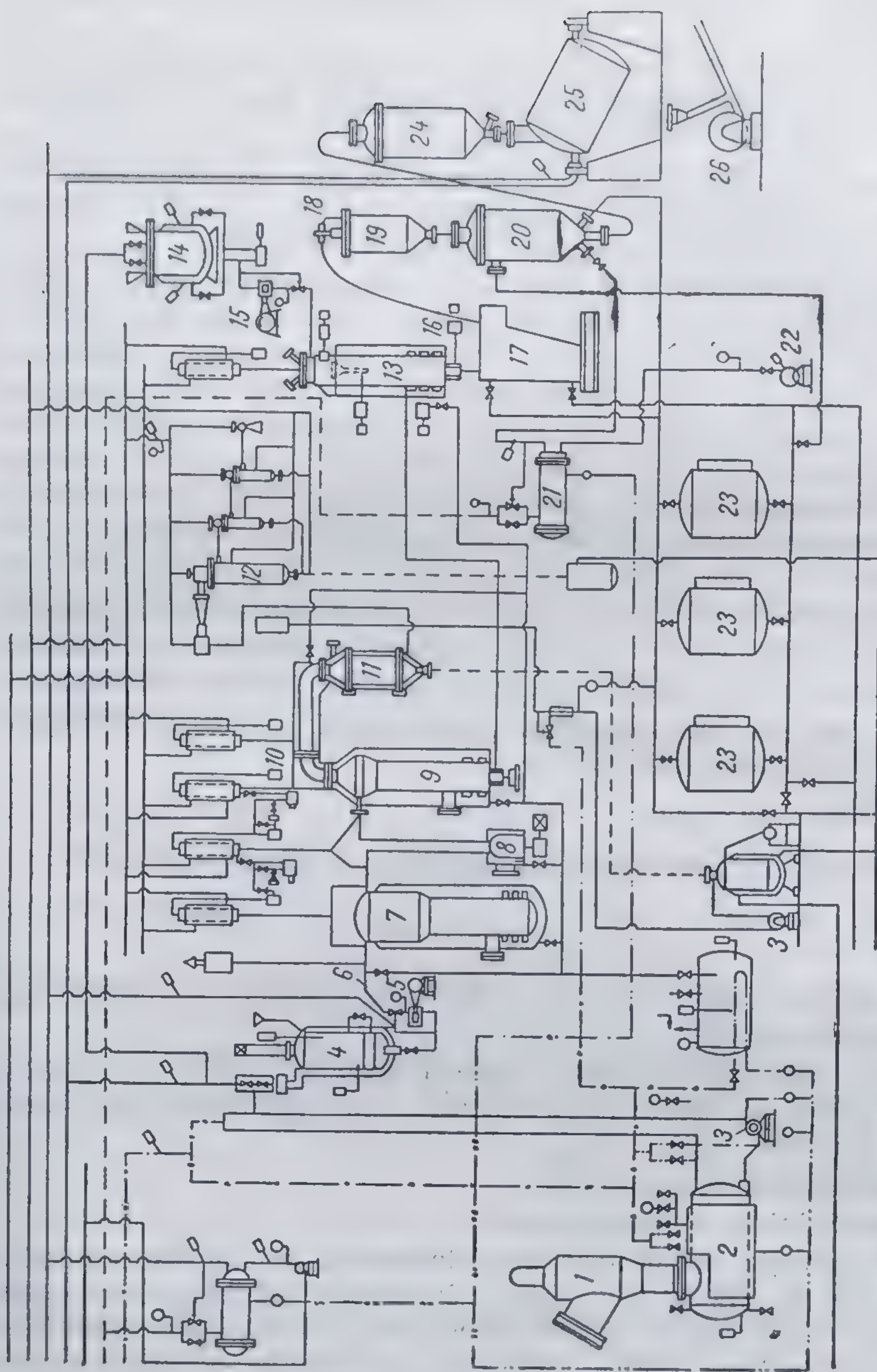


Fig. XXVI.1. Schema instalației de polimerizare continuă sub presiune cu fază de vid și egalizare :

1 — pîlnia de alimentare; 2 — topitor de lactamă; 3 — pompa; 4 — amestecător, omogenizator; 5 — pompă de presiune; 6 — conductă; 7 — reactor de polimerizare; 8 — pompă de presiune; 9 — reactor de demonerizare; 10 — conductă; 11 — condensator; 12 — ejector cu abur; 13 — reactor de egalizare; 14 — vas de reacție; 15 — pompă de presiune; 16 — cap de extrudare; 17 — baie de solidificare; 18 — dispozitiv de tăiat granule; 19 — extractor de granule; 20 — rezervor de monomer; 21 — preîncălzitor; 22 — pompă; 23 — rezervor de scurgere a apei; 24 — uscătorul de granule; 25 — suflante; 26 — suflante.

locuitoare de bumbac sau lână, corzi etc.) impun o diferențiere fină în proprietățile acesteia, la care se poate ajunge numai printr-o reglare minuțioasă a condițiilor de fabricare. Reproductibilitatea calității fibrelor, respectiv a polimerului depinde de respectarea tehnologiei de polimerizare în cele mai mici detalii. Schema instalației de polimerizare continuă sub presiune cu fază de vid și egalizare este prezentată în fig. XXVI.1.

XXVI.4. Proprietățile ϵ -policaprolactamei

Policaprolactama posedă toate proprietățile generale ale poliamidelor. Se prezintă ca o masă cornoasă, albă, mată.

Higroscopicitatea ei este redusă, absorbția de apă fiind de circa 4% la $\varphi = 65\%$ și crește cu conținutul în monomer (acesta fiind higroscopic).

Punctul de topire este de 215°C sau situat între 210 și 220°C , deci o temperatură mai joasă decât a naylonului 66. Aceasta se datorează faptului că așezarea spațială a grupelor $-\text{CO}-$ și $-\text{NH}-$ la naylonul 66 permite formarea unui număr mai mare de legături transversale de hidrogen decât la policaprolactama. Punctul de topire crește cu gradul de polimerizare, respectiv cu greutatea moleculară.

Densitatea caprolactamei este de $1,12-1,14 \text{ gf/cm}^3$. Faptul că densitatea este mai mare decât cea a monomerului în stare topită $1,06 \text{ gf/cm}^3$ face ca prin polimerizare să aibă loc o contracție de volum direct proporțională cu gradul de polimerizare, dând astfel posibilitatea urmăririi cineticii procesului, prin măsurarea variației volumului topiturii în timp.

Solubilitatea caprolactamei ca și a celorlalte poliamide este relativ redusă. Este solubilă la rece în acizi minerali concentrați (acid sulfuric, acid clorhidric), acizi organici inferiori (acid formic, acid acetic), fenoli, *o*, *m*, *p* crezol, hidrat de cloral și la cald în unii alcooli (alcool benzilic, alcool feniletic, etilenglicol) și amide (formamidă, dimetilformamidă).

Masa moleculară. Policaprolactama folosită pentru producția de fibre are mase moleculare cuprinse între 12 000 și 20 600 corespunzătoare unor grade de polimerizare de 100—180, aceste valori sînt determinate de cantitatea de stabilizatori adăugată la polimerizare.

Masa moleculară medie, respectiv gradul de polimerizare mediu, influențează direct proporțional proprietățile fizice și mecanice ale polimerului în bloc sau sub formă de fibre și anume: rezistențele mecanice, punctul de topire, densitatea, rezistența la acțiunea solvenților, viscozitatea polimerului în topitură sau în soluție.

Polimerul pentru relon are următoarele caracteristici:

— gradul mediu de polimerizare	117
— masa moleculară medie	13 200
— viscozitatea relativă	max 2,8 min

- viscozitatea relativă (determinată în H_2SO_4 cu $d=1,84$) 2,1 min
- viscozitatea absolută (285 °C) din date practice . . . 910 P
- punct de înmuiere 170 °C
- punct de topire 250 °C
- greutate specifică 1,14 kgf/dm³
- repriza la 65% 4,30
- conținut de monomeri și oligomeri după : faza de vid 3%
faza de extracție 0,7%
- conductibilitatea calorică 60—70 · 10⁻⁴ cal/cm/°C.

Cu toate că caprolactama are o masă moleculară relativ redusă, produsele obținute din ea au o bună rezistență mecanică, fapt explicabil datorită prezenței unui număr mare de legături de hidrogen, între macromoleculele polimerului.

— Viscozitatea intrinsecă a 40% policaprolactamă în H_2SO_4 , 25 °C, determinată cu viscozimetrul Ubbelohde pentru o masă moleculară $M=3\,000-13\,000$, este :

$$[\eta] = 5,92 \cdot 10^{-4} M^{0,685}$$

$$[\eta] = 2,44 \cdot 10^{-3} M + 0,080 *$$

Căldura de formare (la polimerizare) circa 3,22 kcal/mol ; grad de polimerizare=113.

Densitatea=1,08 ; căldura de topire=28,8 kcal/kg ; căldura de vaporizare=10,8 kcal/kg și punctul de fierbere=263,4 °C.

XXVI.5. Procedee de filare a poliamidelor

Pentru filarea poliamidelor există următoarele procedee :

- procedeul de filare cu grătar ;
- procedeul de filare din benzi profilate ;
- procedeul de filare din benzi neprofilate ;
- procedeul de filare directă.

Se va insista asupra primului procedeu.

XXVI.5.1. Procedeul de filare cu grătar

Principiul metodei constă în aceea că granulele de poliamidă sînt topite pe o serpentină de formă spirală, denumită grătar. Topitura este împinsă prin intermediul unei pompe cu roți dințate către filieră, formîndu-se astfel fire din filamente continui.

Mașina de filat (fig. XXVI.2) se compune din două părți suprapuse în spațiu [18].

* Zblatt 27,956, p. 7551.

a. Partea de filare cu rezervorul de granule; grătar de topire 5, pompa de filat și dozare 6, filiera 8.

b. Dispozitivul de recepție cu: dispozitiv de tratate 11, galetă și bobine de înfășurare a firelor 12, 13, 14. Între partea de filare și dispozitivul de recepție se găsesc canalele de filaj, prin care firele proaspăt filate ajung de la filieră pe bobinele de recepție.

Mașina cu grătar în construcția obișnuită cuprinde, în general 20—24 de locuri de filat, prevăzute cu acționare comună pentru pompele de dozare și pentru bobine.

Fiecare loc de filat are la partea superioară rezervorul pentru granule 1 confecționat din aluminiu sau oțel inoxidabil și astfel dimensionat încât poate cuprinde o cantitate suficientă de granule pentru filare.

Rezervorul este prevăzut cu o conductă de vid și conductă de gaz inert și are un vizor de observație la partea inferioară. El este legat printr-un ventil de ecluză pentru granule prin intermediul unui compensator care are rolul de a echilibra dilatățile părților de aparatură puternic încălzite ce se găsesc deasupra capului de filare.

Capul de filat este format dintr-o manta de încălzire, în care se găsesc grătarul de topire 5 și blocul de pompe. Mantaua se încălzește cu vapori de dinil* prin intermediul unei țevi spirale. Capul de filare este cilindric la partea superioară și conic la cea inferioară, cele două părți fiind separate între ele prin grătarul de topire.

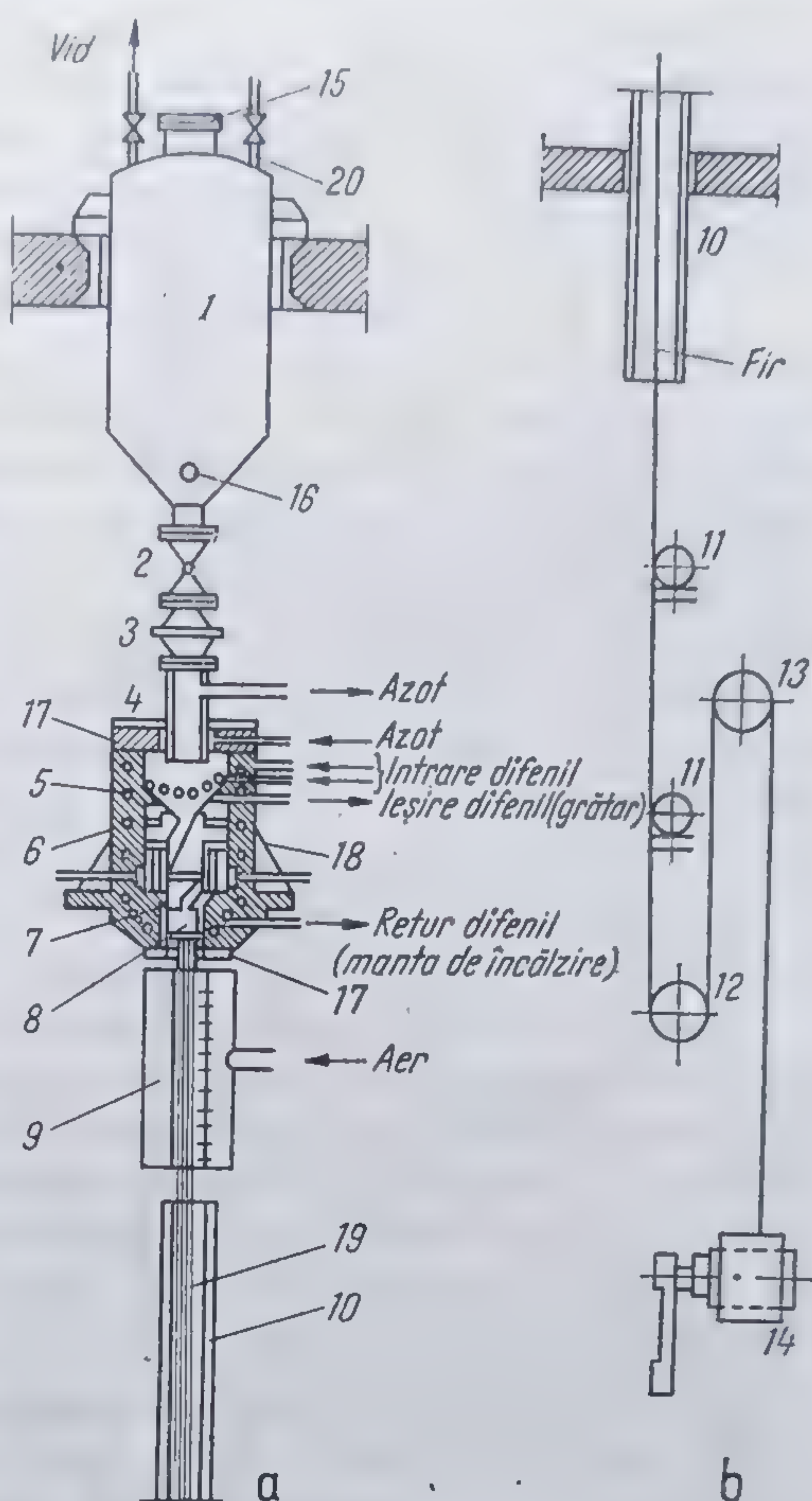


Fig. XXVI.2. Instalația de filare fire din granule:

1 — rezervor de granule; 2 — ventil de alimentare; 3 — compensator; 4 — ecluză; 5 — grătar de topire; 6 — blocul pompelor; 7 — canal de topire; 8 — montura filierei și filiera; 9, 10 — conducte de suflare; 11 — role pentru tratate; 12 — rolă inferioară de întindere; 13 — rolă superioară; 14 — bobina de filat; 15 — gaură de încercare; 16 — fereastră de observație; 17 — strat izolator; 18 — manta de încălzire; 19 — fir; 20 — conductă de azot.

* Dinilul este un amestec eutectic de difenil $[C_6H_5]_2$ și difenil oxid $(C_6H_5O)_2$.

Distanța între spiralele grătarului este astfel aleasă încît să nu permită trecerea granulelor. Partea conică a oalei de filat are o flanșă cu care este fixată la blocul de pompe. Ambele pompe — atît cea de presiune preliminară cît și cea de dozare — sînt fixate pe blocul de pompe legate una de alta printr-un orificiu orizontal.

La partea inferioară a capului de filare se găsește filiera 8, sub care este fixată conducta de suflare a aerului, care prin intermediul unui sistem corespunzător de site filtrante distribuie aerul injectat dintr-o parte, ceea ce permite răcirea firului imediat sub filieră. La această conductă de suflare se mai adaugă canalul de filare, cu o lungime de 3—5 m. Firul vine în atingere cu rolele de uleiery 11 apoi este preluat de galetele 12, 13 și se depune pe bobina 14.

Înălțimea totală a unei astfel de mașini, de la podea pînă la capacul rezervorului pentru granule, variază în funcție de lungimea coloanei de filat, între 8,5 și 10 m. Instalarea mașinilor în mod rațional se face în așa fel încît, începînd de la partea de sus în jos, rezervoarele de granule se fixează cu gîtul în podeaua etajului celui de mai sus al filaturii, pentru a se realiza condiții simple de încărcare.

Capetele de filat sînt fixate de o platformă intermediară, care se găsește deasupra podelei primului etaj al filaturii. Această platformă este astfel aranjată încît pe ea se poate monta destul de comod dispozitivul de acționare a pompelor. În această platformă sînt fixate capetele de filat, iar monturile filierelor se găsesc imediat sub ea.

Înălțimea platformei, față de podeaua etajului I, trebuie astfel aleasă încît filierele să poată fi deservite comod pe dedesubt.

Canalele de filat străpung podeaua primului etaj și se îndreaptă perpendicular în jos spre parter, unde se găsește instalat dispozitivul de înfășurare a firului. Astfel, în mod practic, mașina de filat cu grătar este montată pe două etaje, de la parter peste etajul mediu, pînă la etajul superior.

Acest mod de așezare a mașinilor de filat se întîlnește și la uzina de fibre poliamidice de la Săvinești. Etajul superior conține în general și instalația de ridicat, care permite transportul butoaielor cu granule de polimer, în mod simplu, la locul de alimentare a rezervoarelor mașinilor de filat.

În fig. XXVI.3 se dă schematic capul de filare SSK-2014 folosit la C.F.S. Săvinești.

Din punct de vedere constructiv capul de filare SSK-2014 cuprinde perfecțiunile tehnice necesare pentru obținerea unor fire de mătase relon de calitate superioară.

În principiu, procesul tehnologic la această instalație este asemănător cu filarea cu grătar, diferind doar din punctul de vedere constructiv. Aici grătarul sau grila de topire este înlocuită cu o stea de topire.

Nivelul topiturii din colector este reglat prin intermediul unui releu electromagnetic, care comandă încălzirea stelei și implicit debitul ei de topire.

Blocul pompetelor cuprinde numai o singură pompă de dozare, dar în plus față de capul de filare cu grătar de topire are un con de încălzire ulterioară, ce prezintă un filet pe suprafața sa, încît topitura ce merge la filieră, pe lângă încălzirea suplimentară ce o primește, curge într-un debit constant.

Pe lângă reglarea riguroasă a temperaturii topiturii, la acest cap de filare se atinge temperatura după trei încălziri succesive, temperatura finală fiind dată polimerului în zona în care staționează cel mai puțin, astfel încît se evită o eventuală degradare termică a polimerului.

Din steaua de topire, polimerul curge într-un con de recepție, apoi printr-o conductă topitura este transportată la pompa de filare cu roți dințate, care o trimite mai departe peste un dispozitiv de temperare, numit încălzitor ulterior, prin filtru și filieră. Firele trec pentru răcire uniformă prin conducta de suflare cu aer, apoi prin coloana de filare de 3—5 m și sînt bobinate. Alimentarea cu curent electric, sistemul indicator și reglarea funcționării capului de filare, se face de un dispozitiv electric. Steaua de topire este confecționată din aliaj crom-nichel, pompa de filare din oțel cu crom, iar izolarea termică a capului de filare în mantaua de izolare se face dintr-o foiță de aluminiu denumită Alfol.

Blocul de filare este format din 3 părți: conul de recepție, blocul pompei și blocul dispozitivului de încălzire ulterioară.

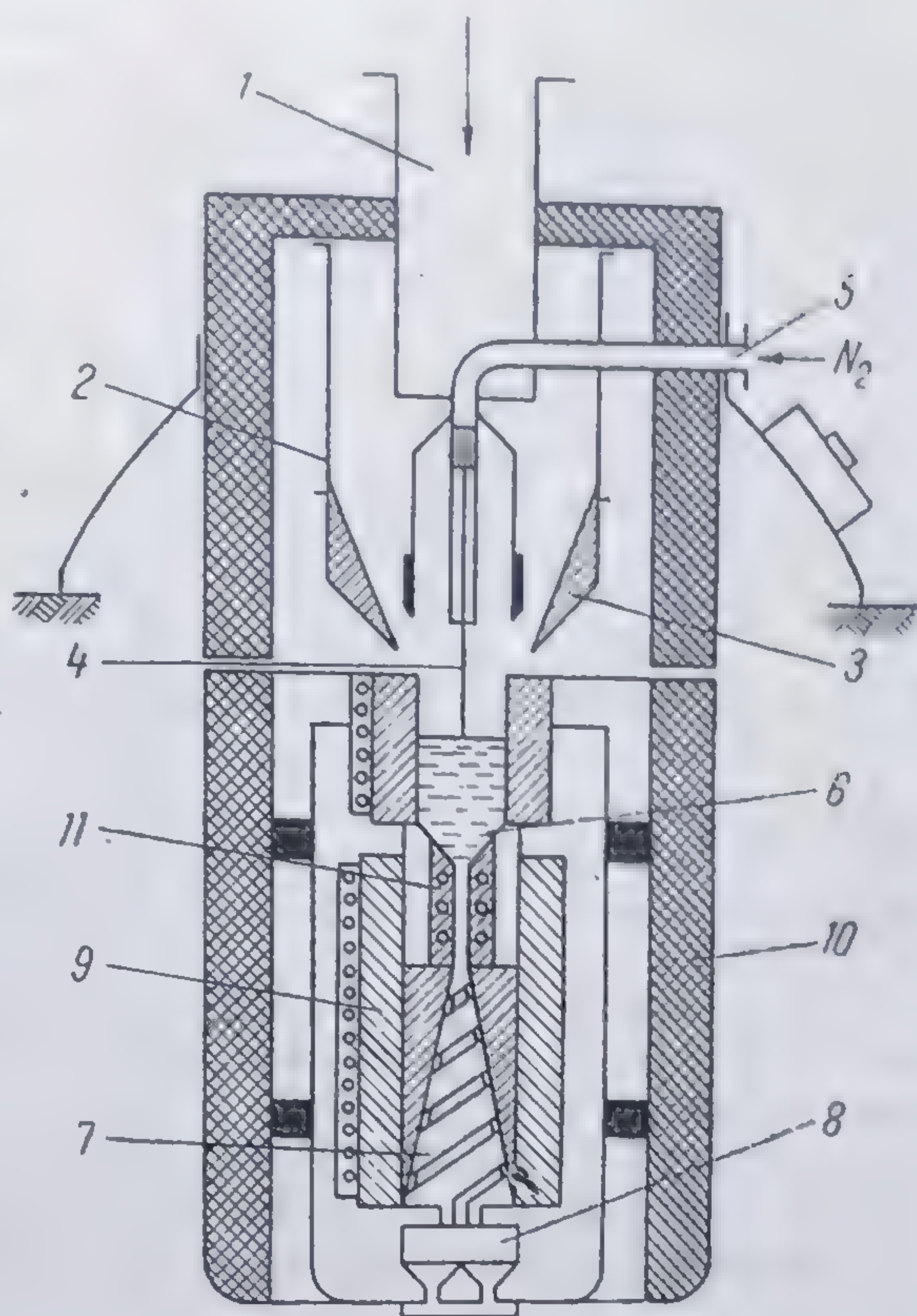


Fig. XXVI.3. Schema capului de filare cu stea :
1 — alimentarea; 2 — steaua de topire; 3 — clopot de repartizare a granulelor; 4 — stift de nivel; 5 — alimentarea cu azot; 6 — colector; 7 — conul melc pentru topitură; 8 — filiera; 9 — sistemul de încălzire a conului; 10 — izolația termică; 11 — blocul pompetelor.

Date de exploatare: distanța între capetele de filare minimum 400 mm, debitul de topire 10—45 g/min, tipurile de pompă ce se pot întrebuința de 0,6—1,2—2,4—3,0 cm³/rot; puterea benzilor de încălzire a grilei total 500 W; puterea de încălzire a benzilor conului de recepție 120 W (tensiunea reglabilă 0,6—220 V); puterea benzii de încălzire a blocului 300 W la bază și 220 W la vîrf; diametrul filierei de 52 mm.

Toate piesele dispozitivului de înșurubare a filierei trebuie curățate cu grijă. Filiera se controlează la microscop în ceea ce privește respectarea dimensiunilor orificiilor și se așază în dispozitivul de înșurubare împreună cu garniturile flexibile de aluminiu și cele trei filtre (filtrul superior cu sita grosieră în sus, cel central și inferior cu sita mai fină spre duze). Filtrul superior servește la filtrarea prealabilă, iar cel central și inferior ca filtre principale. Temperatura preîncălzitorului se va regla cu 10 °C mai sus decît temperatura de filare (temperatura blocului).

Sistemul de topire este înconjurat de două benzi de încălzire cilindrice cu rezistență. Fiecare din ele sînt instalate pentru o putere de 300 W la 220 V. Baza de încălzire a conului de recepție este echipată cu o înfășurare de încălzire de 120 W, care se reglează de către un transformator de reglare cu miezul inelar.

Cu ajutorul benzii de încălzire a blocului care înconjoară blocul cilindric al pompei și al duzei, temperatura de filare se menține constantă. Această bandă este încălzită cu rezistență electrică de 300/250 W, din care una este conexată pentru sarcina de bază 300, pe cînd cealaltă bobină lucrează pentru sarcina de reglare. Durata de funcționare normală pentru duzele de filare de la capul de filare 2014 este de 72 ore.

XXVI.6. Preluarea firului pe bobine

Imediat după filare, fibrele sînt perfect uscate. Datorită faptului că toți polimerii filabili au o higroscopicitate mai mare sau mai mică (între 0,5—5%), fibrele la ieșirea din filieră pot absorbi umiditate și se pot alungi treptat. În acest caz, bobina se va afina, fibrele vor aluneca și se vor încîlci, deci vor apărea dificultăți în operațiile tehnologice ulterioare. De aceea se impune reglarea umectării fibrelor pînă la umiditatea de echilibru cu cea a mediului înconjurător.

O altă posibilitate de a rezolva această problemă este aplicarea unei pelicule perfect higrofobe la suprafața filamentelor. În felul acesta pînă în momentul întinderii lor nu vor putea absorbi umiditatea, evitîndu-se condiționarea sălilor în care sînt montate mașinile de bobinare și realizîndu-se astfel o economie importantă de investiții. Pentru a corespunde condițiilor tehnice, fibrele, înainte de a fi preluate pe bobină, trec prin tubul de filare, peste rolele de condiționare, uleiery și se depun cu ajutorul conducătoarelor de fir pe bobină.

XXVI.6.1. *Condiționarea*

La ieșirea din filieră, fibrele ce se găsesc în stare termoplastică trebuie solidificate și umidificate. Condițiile în care se realizează aceste operații influențează uniformitatea fineții fibrelor elementare și capacitatea lor de a se întinde. Solidificarea și umidificarea necorespunzătoare pot influența defavorabil proprietățile fizico-mecanice ale fibrelor. Pentru a evita aceste consecințe, fibrele trec printr-o zonă condiționată, care este tubul de filare. Acesta are forma unei țevi metalice sau a unei nișe dreptunghiulare, în interiorul căreia fibrele sînt suflate cu un curent de aer condiționat ($20-30^{\circ}\text{C}$; $\varphi=20-70\%$). Timpul de contact al fibrelor cu aerul condiționat variază funcție de natura și finețea fibrelor. Curentul de aer trebuie reglat astfel încît să supună fibrele unei răcirii uniforme, fără vibrație. Debitul aerului trebuie măsurat periodic și reglat după necesitate. Se recomandă de asemenea în unele cazuri folosirea unui curent de aer umidificat.

Condiționarea poate fi realizată numai în tubul de filare și pe rolele ce antrenează apa sau emulsiile apoase ale altor substanțe capilar active. Fibrele naylon 66 se condiționează numai în tubul de filare, iar cele de relon care conțin o anumită cantitate de monomer se condiționează atît în tub cît și pe prima rolă a mașinii de filat.

XXVI.6.2. *Uleiarea*

Această operație se realizează pe rola corespunzătoare a mașinii de filare [19].

XXVI.6.3. *Bobinarea și viteza de filare*

După uleiare filamentele sînt conduse spre bobină prin intermediul a două role conducătoare de diametru diferit, pentru a menține firul într-o stare perfect tensionată. Această operație influențează în mod direct calitatea și productivitatea operațiilor ulterioare de prelucrare a fibrelor (întinderea și rebobinarea). Tehnologia bobinării corespunde cerințelor tehnice, dacă bobina rezultată îndeplinește unele condiții, dintre care cele mai importante sînt: o înfășurare compactă, o structură perfect uniformă a înfășurării, lipsa la suprafața bobinei a filamentelor rupte, să nu aibă înfășurate fire în afara limitelor conice ale bobinei și să aibă mai puține noduri, deci să se realizeze un minim de întreruperi ale filării.

Aceste defecțiuni pot apărea din nerespectarea unor norme tehnologice, pentru schimbarea filierelor defecte, respectarea condiționării și climatizării, defectuoasa alegere a compoziției băilor de uleiare și umidi-

ficare, funcționarea defectă a conducătorului de fir sau fixarea greșită a bobinei.

Bobinele utilizate la filarea firelor textile din topitură sint confecționate din carton presat și bachelizat. Lungimea bobinei variază între 180—220 mm, iar diametrul între 140—180 mm. Cu cât lungimea și diametrul bobinei sînt mai mari, cu atît se poate bobina o cantitate mai mare de fir pe bobină și cu atît trebuiesc schimbate mai rar bobinele la mașina de filat și de întins, de asemenea se micșorează numărul de bobine ce se află în circuitul de fabricație și necesarul de muncitori. De obicei pe o bobină se înfășoară circa 1,2—2,8 kg fir. În timpul schimbării bobinelor, firele se depun pe rola conducătoare. În prezent există tendința de creștere a bobinei pentru fibrele obținute din topitură.

XXVI.7. Instalația de filare pentru fibre scurte-relon

Instalația se compune din mai multe sisteme de filare, așa-numite grinzi de filare, fiecare din ele fiind prevăzută cu 6 locuri de filare. Un loc de filare se compune dintr-un sistem de încălzire, din pompa de filare cu un debit de $9 \text{ cm}^3/\text{rot}$ și din duza de filare, care are formă dreptunghiulară. Pompele de filare sînt antrenate de un ax telescopic, cu ajutorul unui motor trifazat, cu angrenaj de reglare. Grinda de filare este prevăzută cu o manta de izolare din fibre poliesterice armate cu sticlă. Un condensator captează vaporii de monomer aspirați de diferite grinzi de filare, iar un cazan pentru vaporii de dinil încălzit prin inducție asigură încălzirea întregii instalații.

Fibrele ce ies din duzele dreptunghiulare se întăresc în aer, și sînt conduse în sala de bobinare și înfășurate pe bobine.

Înainte de filare, conductele tehnologice și grinzile de filare se curăță cu un solvent, cum ar fi tetracolorura de carbon sau triclorura de etilenă. Fibrele ieșite din tubul de filare sînt presate ușor de dispozitivele de conducere a firelor pe rolele de umezire și preparație, apoi sînt trase de către două role pentru schimbarea direcției și sînt înfășurate pe bobine. De fiecare loc de filare în funcțiune se face o bobină scurtă, căreia i se efectuează un control al titrului. Durata de funcționare a unei duze depinde de debitul și de compoziția topiturii, fiind între 50—80 ore. Bobinele rezultate se așază pe un rastel dublu, în patru rînduri suprapuse. Firul de la fiecare bobină trece peste o serie de conducătoare de fir și se reunește cu celelalte fire de pe linia respectivă, într-o bandă. Cele două benzi corespunzătoare celor două părți de rastel se unesc într-un inel colector, formînd cablul care trece la instalația de finisaj al fibrei relon. Parcurgînd mașinile de etirare I și II, dispozitivul de aburire încălzit electric și cu vaporii de apă, mașina de întindere III, mașina de spălare cu apă caldă, cablul trece la tratarea cu apă demineralizată și aer comprimat. Urmează tratarea cu soluție de avivaj, uscarea peste tambure

ficare, funcționarea defectă a conducătorului de fir sau fixarea greșită a bobinei.

Bobinele utilizate la filarea firelor textile din topitură sînt confecționate din carton presat și bachelizat. Lungimea bobinei variază între 180—220 mm, iar diametrul între 140—180 mm. Cu cît lungimea și diametrul bobinei sînt mai mari, cu atît se poate bobina o cantitate mai mare de fir pe bobină și cu atît trebuiesc schimbate mai rar bobinele la mașina de filat și de întins, de asemenea se micșorează numărul de bobine ce se află în circuitul de fabricație și necesarul de muncitori. De obicei pe o bobină se înfășoară circa 1,2—2,8 kg fir. În timpul schimbării bobinelor, firele se depun pe rola conducătoare. În prezent există tendința de creștere a bobinei pentru fibrele obținute din topitură.

XXVI.7. Instalația de filare pentru fibre scurte-relon

Instalația se compune din mai multe sisteme de filare, așa-numite grinzi de filare, fiecare din ele fiind prevăzută cu 6 locuri de filare. Un loc de filare se compune dintr-un sistem de încălzire, din pompa de filare cu un debit de $9 \text{ cm}^3/\text{rot}$ și din duza de filare, care are formă dreptunghiulară. Pompele de filare sînt antrenate de un ax telescopic, cu ajutorul unui motor trifazat, cu angrenaj de reglare. Grinda de filare este prevăzută cu o manta de izolare din fibre poliesterice armate cu sticlă. Un condensator captează vaporii de monomer aspirați de diferite grinzi de filare, iar un cazan pentru vaporii de dinil încălzit prin inducție asigură încălzirea întregii instalații.

Fibrele ce ies din duzele dreptunghiulare se întăresc în aer, și sînt conduse în sala de bobinare și înfășurate pe bobine.

Înainte de filare, conductele tehnologice și grinzile de filare se curăță cu un solvent, cum ar fi tetracolorura de carbon sau triclorura de etilenă. Fibrele ieșite din tubul de filare sînt presate ușor de dispozitivele de conducere a firelor pe rolele de umezire și preparație, apoi sînt trase de către două role pentru schimbarea direcției și sînt înfășurate pe bobine. De fiecare loc de filare în funcțiune se face o bobină scurtă, căreia i se efectuează un control al titrului. Durata de funcționare a unei duze depinde de debitul și de compoziția topiturii, fiind între 50—80 ore. Bobinele rezultate se așază pe un rastel dublu, în patru rînduri suprapuse. Firul de la fiecare bobină trece peste o serie de conducătoare de fir și se reunește cu celelalte fire de pe linia respectivă, într-o bandă. Cele două benzi corespunzătoare celor două părți de rastel se unesc într-un inel colector, formînd cablul care trece la instalația de finisaj al fibrei relon. Parcurgînd mașinile de etirare I și II, dispozitivul de aburire încălzit electric și cu vaporii de apă, mașina de întindere III, mașina de spălare cu apă caldă, cablul trece la tratarea cu apă demineralizată și aer comprimat. Urmează tratarea cu soluție de avivaj, uscarea peste tambure

TABELUL XXVI.1

Parametrii de bază ai procesului de fixare prin diferite procedee

Denumirea fibrei	Fixarea umedă caldă			Fixarea cu vapor saturafi			Fixarea uscată cu aer cald			Fixarea cu apă		
	Temp., °C	Durata min.	Contrația reziduală, %	Temp., °C	Durata min.	Contrația reziduală, %	Temp., °C	Durata min.	Contrația reziduală, %	Temp., °C	Durata min.	Contrația reziduală, %
Relon	125	30	0-1	130	35	0-1	190	10-20	0-1	98	1-5	6-8
Terilenă	125	30	0-1,2	126	30	0-1	195	—	0-1	105	1-2	1-2,5
Naylon 6,6	—	—	—	130	35	0-1	220	—	0-1	98	2-6	2-4
Melana	130	30	—	135	30	0-1	200	30-45	0-1	100	1-3	4-5

încălzite, trecerea peste tamburul răcit cu apă, peste trio de întindere, dispozitivul de încrețire și este depus în căni de aluminiu perforate. Cănilor sint introduse în autoclave cu comandă automată pentru presiune și temperatură, în scopul fixării undulațiilor (tabelul XXVI.1).

După fixare urmează tăierea benzii, apoi un exhaustor trece materialul într-o ladă de amestec pentru defibrare, este transportat la un sistem de carde și rezultă un sul de material denumit cojoc sau pătură, de pe care un sistem de perii scoate fibrele și un ventilator le transportă la presare în baloturi.

XXVI.8. Instalațiile anexe ale filaturii

Aceste instalații, atât cea de încălzire, cât și instalația de purificare a azotului sint necesare pentru filarea și pentru polimerizarea cu grătar.

XXVI.8.1. Încălzirea mașinii de filat

Ca agent de încălzire se întrebuințează dinilul (un amestec eutectic de difenil și difeniloxid), care fierbe la 256—257 °C și ai cărui vaporii permit transmiterea temperaturilor de filare ridicate la presiuni care reprezintă numai 1/10 din presiunile de saturație ale apei, pentru același domeniu de temperatură. Prin ridicarea presiunii, temperatura vaporilor de dinil poate atinge 400 °C (fig. XXVI.4).

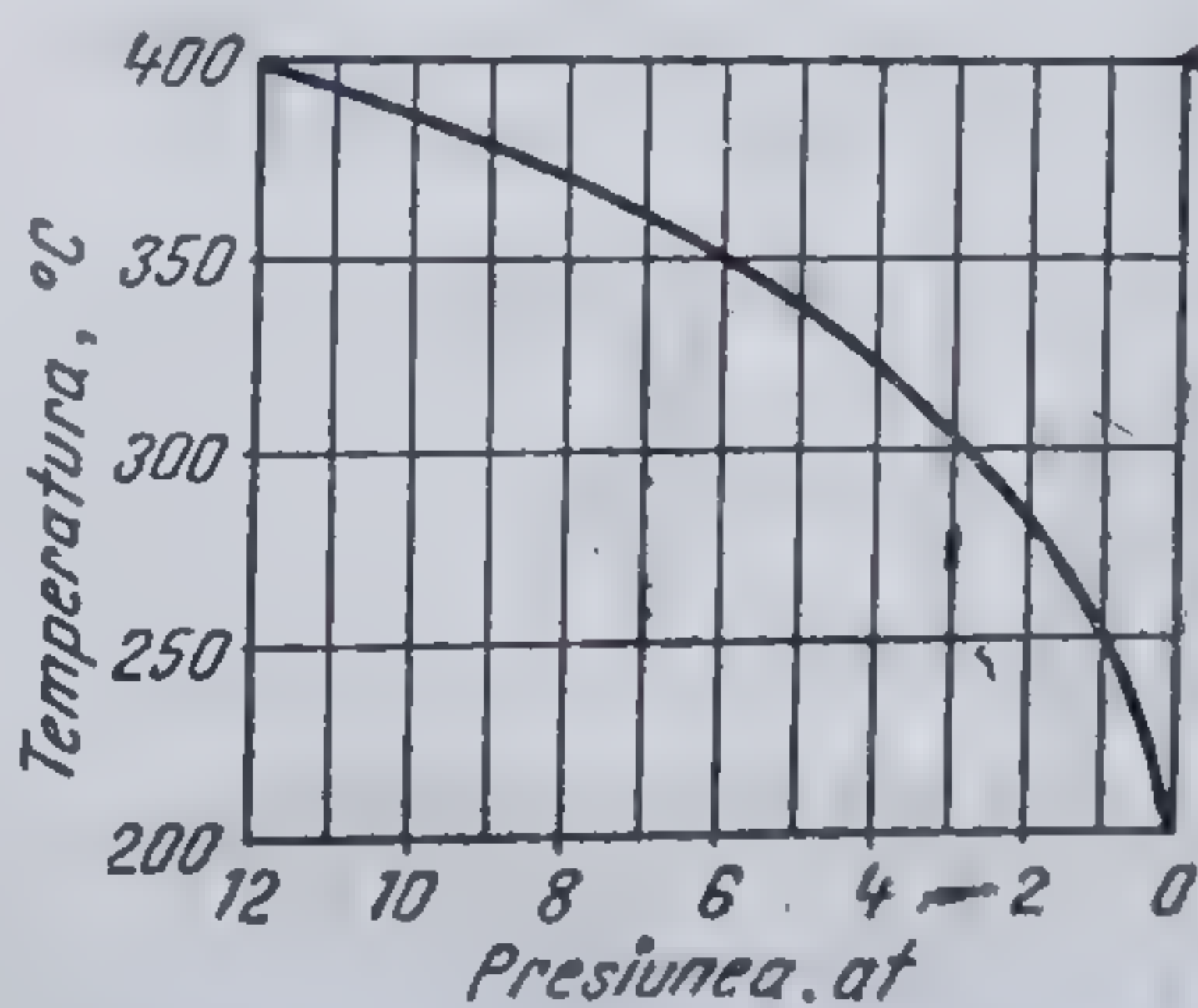


Fig. XXVI.4. Curba temperatură-presiune pentru amestecul eutectic de dinil (difenil-difeniloxid).

conducta de retur a condensatului, astfel încît se poate introduce dinil în cazan direct prin conducta de condensat în timpul funcționării acestuia (fig. XXVI.5). La punerea în funcțiune a unui sistem de încălzire cu dinil se recomandă a pune sub vid întîi sistemul de conducte și a începe încălzirea dinilului numai după aceea.

Instalația de încălzire din figura alăturată este prevăzută cu un racord de aerisire 12 situat în punctul cel mai înalt al conductei principale de vapori. La construirea și montarea unei instalații de încălzire cu vapori de dinil, trebuie acordată o deosebită atenție etanșeității întregului sistem de conducte. Deși vaporii de dinil care ajung prin neetanșeități în spațiul de lucru în concentrații reduse, nu sînt otrăvitoare, totuși mirosul lor este neplăcut și poate produce, în caz că persistă, dureri de cap. Aplicarea încălzirii electrice a grătarelor dă rezultate mai bune, în special la filatul granulelor de relon cu un conținut foarte redus de monomer, așa cum se face în cazul obținerii firelor relon la noi în țară.

XXVI.8.2. Instalația de purificare a azotului

Azotul tehnic conține 1—2% oxigen și pentru utilizarea lui drept gaz inert la filarea poliamidelor este necesară o purificare. În acest scop, azotul din butelii se trece împreună cu un curent de hidrogen peste răzătură de cupru, încălzită la 480—530 °C și astfel oxigenul este fixat sub formă de oxid de cupru. Hidrogenul adăugat în azot reduce din nou oxidul de cupru format. Pentru a asigura reducerea în bune condiții, este necesar a se introduce hidrogenul într-un mic exces calculat după relația :

$$Q_H = \frac{2 \cdot C_O Q_N}{100} + 2\%$$

în care Q_H este debitul de hidrogen, în l/min ;

C_O — conținutul de oxigen în azot, în % ;

Q_N — debitul de azot, în l/min ;

Apa care rezultă se îndepărtează din sistem. O instalație de purificare a azotului, bazată pe principiul arătat este reprezentată schematic în fig. XXVI.6.

De la butelia de azot 1 azotul nepurificat trece prin ventilul de reducere 2 și prin conducta 3, la soba de contact 7. La conducta 3 se racordează conducta de introducere a hidrogenului din butelia de hidrogen 4, prin ventilul de reducere 5 și aparatul de măsurat 6. De la soba de contact 7, conducta de azot trece la uscătorul 8 și de aici prin conducta 10 la compresorul 11. Azotul purificat și comprimat este condus prin ventilul de reținere 12, la rezervorul 13, din care se alimentează cu azot purificat instalația de filat. Soba de contact 7 este umplută cu răzătură de cupru, cît se poate de fină și de voluminoasă și este încălzită electric din exterior. Temperatura sa interioară este reglată așa încît să permită fără dificultăți realizarea reacțiilor descrise mai sus.

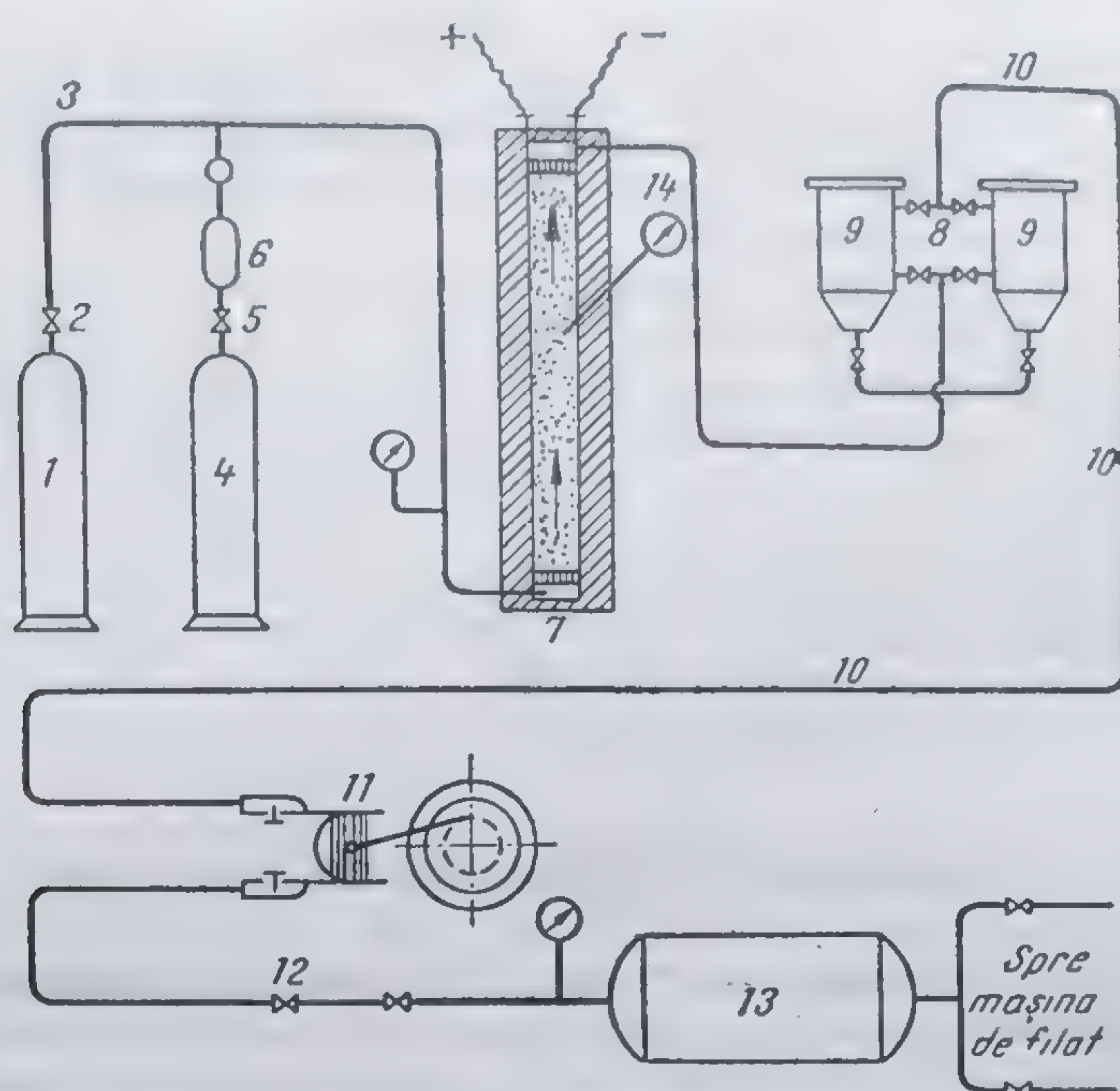


Fig. XXVI.6. Schema instalației de purificare a azotului :

1 — butelie de azot; 2, 5 — ventile de reducere; 3 — conductă pentru soba de contact; 4 — butelie de hidrogen; 6 — aparat de măsură; 7 — sobă de contact cu cupru; 8, 9 — instalație de deshidratare; 10 — conductă de purificare a azotului; 11 — compresor; 12 — ventil de reținere; 13 — rezervor pentru azot purificat; 14 — termometru.

Apă care se formează în soba de contact este reținută în recipientul 8 umplut cu bucăți de hidroxid de sodiu solid, așa fel încât la mașina de filat să ajungă absolut uscat. Controlul azotului purificat se face prin introducerea în circuit a unui vas spălător pentru gaze în care se găsesc bucăți de fosfor alb în apă. Formarea unei cețe albe indică o purificare insuficientă a azotului, fie din cauza temperaturii prea scăzute a sobei, fie din cauza unui adaos prea mic de hidrogen. Dacă nu se formează ceața se poate conchide că purificarea azotului este suficientă. Pentru a verifica buna funcționare este necesar ca la perioade bine stabilite, să se determine și umiditatea. Umiditatea azotului în vasele de absorbție pentru apă nu trebuie să fie mai mare de 0,01%. După o anumită perioadă de funcționare capacitatea de absorbție a umidității din azot scade, deoarece hidroxidul de sodiu sau silicagelul se saturează în umiditate. Pentru a asigura o funcționare normală a instalației se impune să se regenereze vasele de absorbție. Regenerarea constă în încălzirea lor la 100—150 °C sub vid înaintat de circa 10 mm Hg. Regenerarea unuia din absorbitoare se face în timpul cât celălalt absorbitor asigură funcționarea. În cazul în care nici această regenerare nu este suficientă, azotul după purificare

conținând o umiditate peste limita admisă, se impune schimbarea umpluturii. Același fenomen de îmbătrânire se produce și în cazul catalizatorului dar la intervale de timp mai mari. Catalizatorul se regenerează prin reducerea lui cu hidrogen, fără a se introduce și azot. În cazul în care regenerarea prin reducerea catalizatorului nu dă rezultate, se impune schimbarea lui.

XXVI.9. Finisajul chimic și textil al fibrelor

Fibrele sintetice filate și etirate nu pot fi utilizate ca atare în industrie, și trebuiesc supuse unor operații de prelucrare.

XXVI.9.1. *Prerăsucirea*

Firele rezultate din filare nu se supun imediat procesului de etirare, întrucât s-a observat în practica industrială că această operație decurge în condiții mai bune dacă firele sînt ținute un anumit timp în spații climatizate cu o umiditate relativă și temperatură stabilă, funcție de natura polimerului. Tot pentru îmbunătățirea condițiilor în procesul de etirare s-a dovedit util ca firele continui să fie întinse după ce li s-a imprimat o slabă prerăsucire, prin care se urmărește mărirea aderenței între filamentele firului.

La începutul fabricației industriale a fibrelor poliamidice s-a considerat că prerăsucirea este o operație absolut indispensabilă. S-a constatat că etirarea firelor nerăsucite are drept consecință ruperi foarte dese ale filamentelor. Principalele cauze ale acestor ruperi erau : neomogenitatea polimerului, compoziția nesatisfăcătoare a preparației, neuniformitatea fineții firelor etc., care au fost ulterior înlăturate.

Actualmente se cunosc compoziții de preparație (uleierea firelor la mașina de filat) care conțin cantități mici de substanțe adezive și care reușesc să realizeze o aderență suficientă între filamente, astfel încît efortul etirării să fie uniform repartizat.

De aceea, astăzi datorită raționalizărilor tehnologiei de fabricație a fibrelor sintetice, s-a renunțat în general la operația de prerăsucire.

Prerăsucirea se mai aplică doar la fire groase cu un număr mare de filamente și în cazuri speciale.

Ea se efectuează, de obicei, pe mașini de răsucit cu inele, utilizate în mod curent în industria textilă. În comparație cu mașina de răsucit cu inele, la mașina de prerăsucit intervin unele modificări constructive mici. Valțul de presare al dispozitivului de alimentare este acoperit cu un strat de plută, în loc de cauciuc, care să poată absorbi excesul de emulsie de pe fir în cazul unei tratări necorespunzătoare la filare, fără să producă o murdărire a valțului și deci a firelor.

Datorită faptului că firele nu sînt întinse este necesar ca, în timpul prerăsucirii, drumul pe care-l străbat să fie cît mai scurt și fără nici un fel de frînări, pentru a evita posibilitatea preîntinderii, care ar da naștere la întinderea neomogenă a firelor. De aceea, desfășurarea firelor de pe bobinele de filat trebuie să se facă fie prin rularea bobinelor, fie prin desfășurarea liberă a firului, în nici un caz prin rotirea bobinelor sub acțiunea firului [21]. La prerăsucire, firul primește 72—100 răs/min.

XXVI.9.2. Răsucirea și tipuri de mașini de răsucit

După etirare, firele sînt supuse operației de răsucire, care constă în apropierea și crearea unor legături fizice între filamentele continue ale firului, în scopul îmbunătățirii proprietăților sale și condițiilor de prelucrare textilă. Prin procesul de răsucire se produce o mărire a rezistenței la rupere a fibrelor pînă la 20—50%, datorită repartizării mai uniforme a tensiunilor în timpul solicitării între diferitele filamente. Relația dintre îmbunătățirea rezistenței la rupere și gradul de răsucire al firelor este valabilă numai pînă la o anumită limită. O mărire a răsucirii duce la degradarea firului, din cauza tensiunilor prea mari care se pot ivi în filamente, datorită răsucirii lor.

Răsucirea duce la o îmbunătățire a stabilității fibrelor, la acțiunea deformațiilor repetate, totodată se realizează și o mărire a rezistenței la frecare, datorită mișcării suprafeței de frecare a filamentelor, ceea ce reduce fenomenul de scămoșare a lor. În afară de aceste scopuri generale prin răsucire, în cazul fibrelor sintetice, se pot obține și anumite proprietăți de mare importanță pentru produsele finite, cum ar fi efectul de creponare și supraelasticitate a firelor.

O altă posibilitate de obținere a unei apropieri și a unor legături între diferite filamente constă în tratarea firelor cu emulsii sau cu soluții ale anumitor substanțe chimice. Acestea ar avea ca efect adunarea filamentelor și formarea unei pelicule protectoare pe fir. Pelicula nu trebuie să ducă la degradarea și înrăutățirea tușeului și aspectului exterior al firului, ci să aibă suficientă elasticitate, pentru a nu fi friabilă, și să fie insolubilă în apă și în soluții diluate alcaline [22].

Stabilirea răsucirii optime folosite pentru obținerea de diferite sortimente are o importanță foarte mare, deoarece depășirea unei valori limită, numită răsucirea critică atrage după sine înrăutățirea proprietăților mecanice. Această valoare limită de răsucire este influențată mult de natură chimică, structura și proprietățile elastice ale polimerului, de finețea elementară și totală a firului. Cu cît finețea filamentelor și a firului este mai mare, cu atît valoarea răsucirii critice este mai mare [23]. Răsucirea firelor relon pînă la 2 000—2 500 răs/m nu provoacă o scădere sensibilă a rezistenței fibrei. Peste această valoare scăderea rezistenței se produce paralel cu scăderea alungirii firului. În cazul fibrelor sintetice numărul

de răsuciri realizat în practica industrială variază între 200—800 răs/m. Răsucirea firelor pe metru liniar (R_m) se determină cu relația :

$$R_m = \frac{T_f}{V_t}$$

în care T_f — turația fusului, în rot/min ;
 V_t — viteza de tragere, în m/min.

Obținerea de efecte speciale la fire prin răsucire înaltă nu se realizează de obicei în fabrica producătoare de fire, ci în fabricile textile prelucrătoare.

Răsucirea are loc în 3 stadii și anume : răsucirea preliminară (pre-răsucire), răsucirea cu etirare și răsucirea finală. În cazul primelor două răsuciri, firul primește o slabă răsucire necesară numai unei bune desfășurări a procesului de întindere, deoarece nu conferă firului mai mult decît 25 răsuciri/m, ceea ce în scopul prelucrării textile se dovedește de multe ori insuficient. Numai răsucirea finală este aceea care ridică numărul de răsuciri pînă la 300—800 răs/m. Răsucirea firelor sintetice se efectuează pe mașini de răsucit cu inele pentru primele două stadii ale răsucirii și pe mașini de răsucit cu etaje, pentru răsucirea finală [24].

XXVI.9.2.1. Mașină de răsucit cu inele

Bobina de mătase nerăsucită 1 se așază orizontal, vertical sau înclinat pe rastelul din partea superioară a mașinii. Firul care se desfășoară de pe bobină este condus printr-o serie de vergele de conducere sau conducătoare de fir 2, la dispozitivul de alimentare 3. Acesta este alcătuit din două rînduri de cilindri, inferiori 4 și superiori 5. Rolul dispozitivului de alimentare constă în desfășurarea firului nerăsucit de pe bobină și alimentarea cu viteză constantă a fusului de răsucire. Firul trece apoi prin conducătorul de fir 6, așezat exact deasupra centrului fusului, prin cursorul 7, care se rotește pe inelul 8 fixat în suportul 9, numit banca cu inele, și se înfășoară pe țeava 10. Țeava, denumită deseori cops, este fixată pe fusul care se rotește 11. Fusul rotindu-se cu viteză tangențială mai mare decît viteza de alimentare a firului, țeava de pe fus trage firul care trece prin cursorul 7. Forța de tragere antrenează cursorul și îl obligă să se rotească prin alunecarea pe inel, după fusul care se rotește. Datorită mișcării cursorului 7 pe inelul 8, firul se răsucește în porțiunea de la conducătorul de fir 6 pînă la cursorul 7, distanță pe care se formează balonul.

Firul răsucit se înfășoară pe țeavă, datorită diferenței dintre numărul de rotații ale fusului și numărul de rotații ale cursorului pe inel. Această

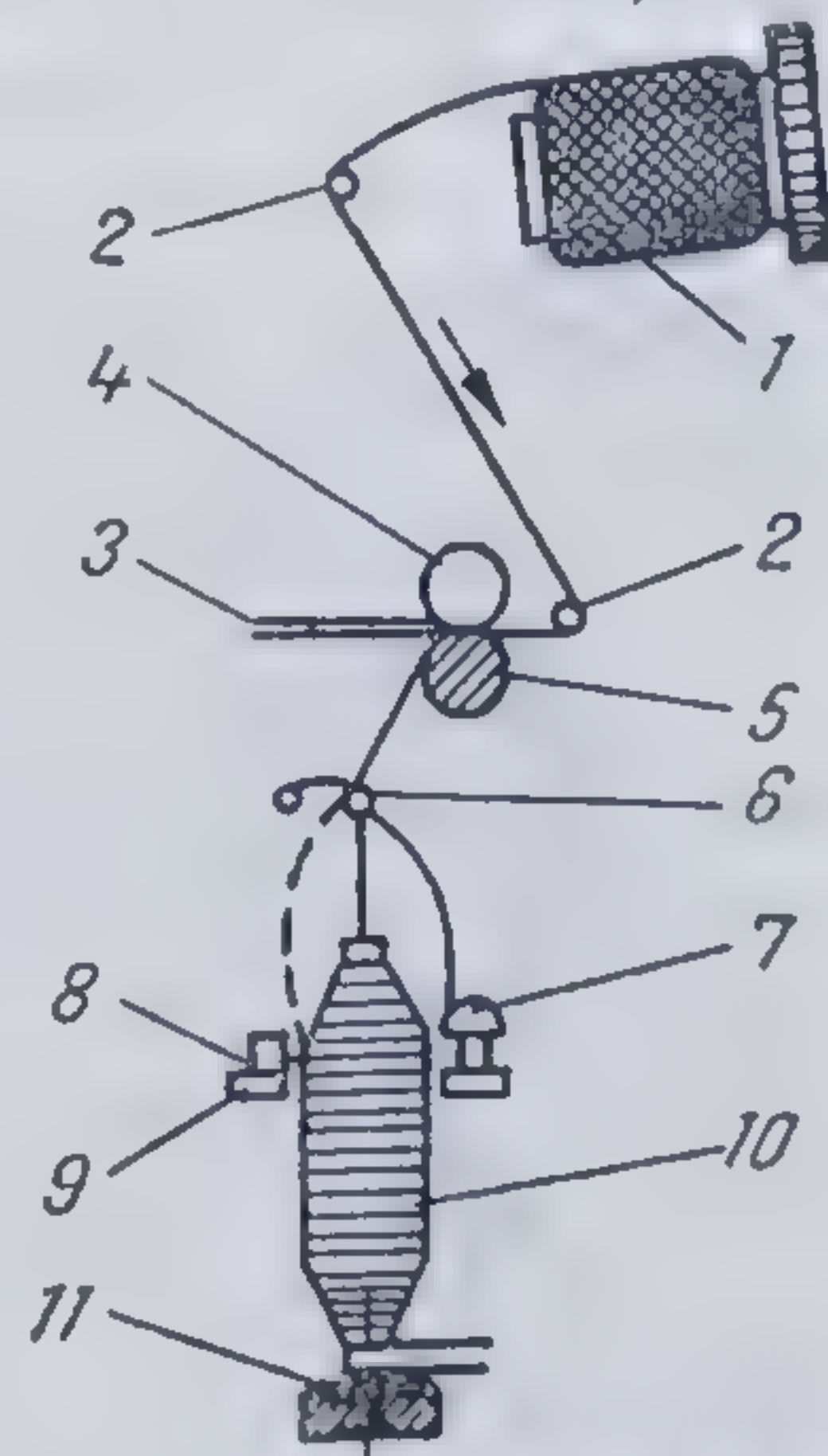


Fig. XXVI.7. Schema mașinii de răsucit cu inele :

1 — bobina cu material nerăsucit; 2, 6 — conducătoare de fir; 3 — dispozitiv de alimentare; 4, 5 — cilindri superiori resp. inferiori; 7 — cursor; 8 — inel; 9 — banca cu inele; 10 — cops; 11 — fus.

diferență de viteză se datorește rămîinerii în urmă a cursorului pe inel, precum și rezistenței firului în timpul rotirii pentru formarea balonului.

Tensiunea firului se reglează prin alegerea greutății cursorului. Aceasta nu rămîne constantă în timpul înfășurării unei bobine, ci se micșorează treptat, pe măsura creșterii diametrului înfășurării pe țeavă. Firul se înfășoară pe toată lățimea țevii, datorită mișcării verticale a băncii cu inele 9.

XXVI.9.2.2. Mașină de răsucit cu etaje

Bobine cu fir nerăsucit 1 se fixează bine pe fusul 2. Firul nerăsucit se desfășoară de la capătul superior al bobinei și formează balonul 3, prin răsucire. Răsucirea firului are loc datorită rotirii în jurul axei sale a unui capăt al firului care se găsește pe fusul cu bobina pe cînd celălalt capăt care se înfășoară pe bobina de răsucit este fixat într-un punct și nu se poate dezrăsuci. Firul răsucit trece apoi prin conducătorul de fir 4, așezat exact deasupra centrului fusului, înconjoară dispozitivul de tensionare 5 ghidat de către conducătorul de fir 6 și se înfășoară pe bobina cilindrică sau conică 7, care se rotește prin fricțiune pe cilindrul de fricțiune 8. Tensiunea firului răsucit se reglează cu ajutorul dispozitivelor de tensionare și poate rămîne constantă în cursul întregii perioade de înfășurare a unei bobine. În cazul răsucirii pe mașina cu etaje, trebuie acordată o deosebită atenție caracterului înfășurării firului pe bobină. În vederea realizării unei răsuciri mari la viteze mari, se utilizează mașini ale căror fuse fac 7 500—12 500 rot/min.

Au fost realizate de asemenea mașini de răsucit cu fuse cu răsucire dublă, ale căror productivitate este mult mai mare [25]. Introducerea în practica industrială a acestei mașini este în fază avansată. Problema rentabilității folosirii mașinilor de răsucit cu etaje sau cu inele este astfel discutabilă.

Folosirea mașinilor de răsucit cu etaje prezintă avantajul de a duce la micșorarea volumului secțiilor de răsucit, deoarece productivitatea este mai mare. Față de aceasta, mașinile de răsucit cu etaje asigură tensionarea mai constantă a firului care conduce la obținerea de bobine bine înfășurate. Există posibilitatea de a obține bobine cu diferite înfășurări și simplitate în deservire. Mașinile de răsucit cu etaje mai impun depunerea unei

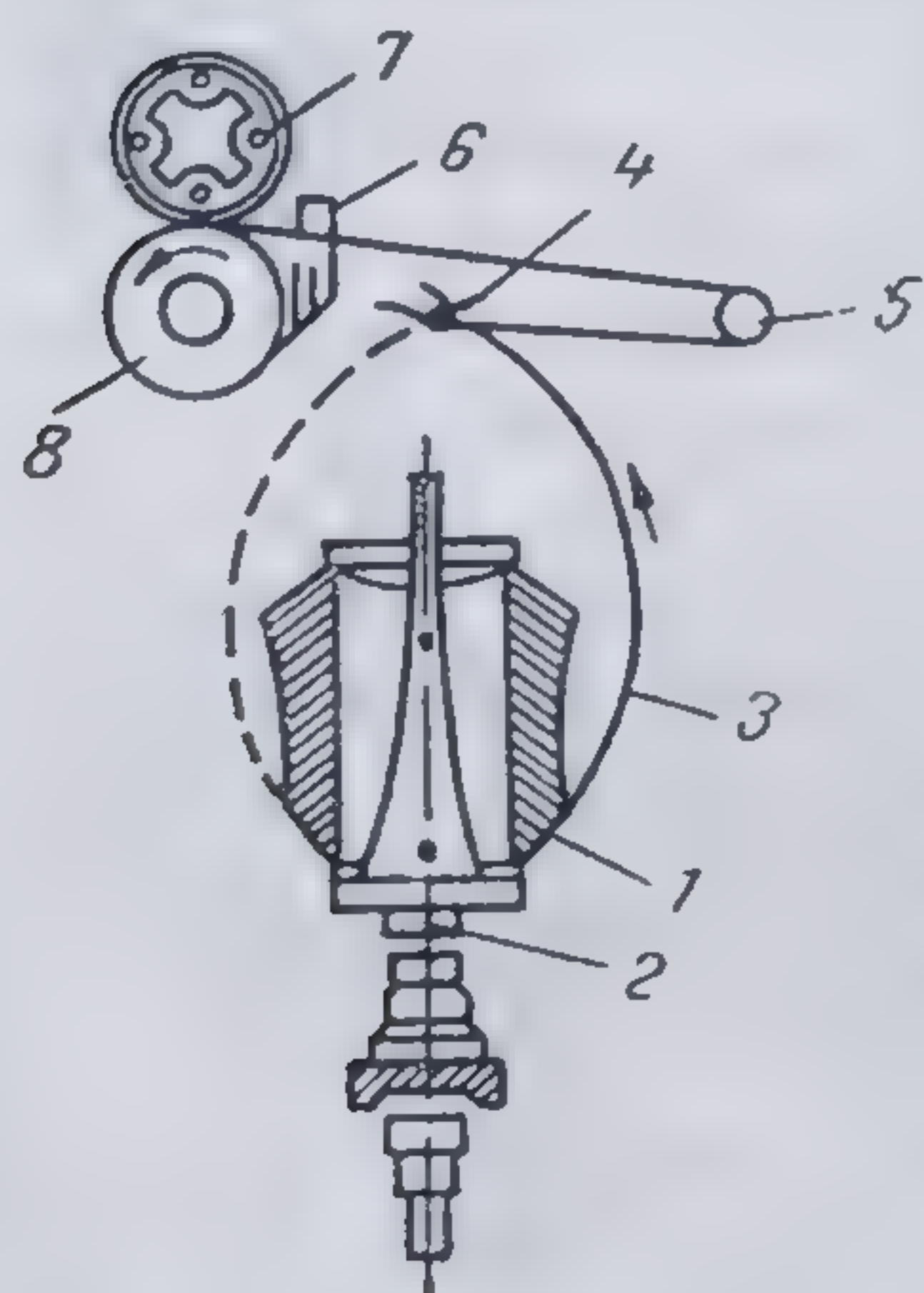


Fig. XXVI.8. Schema răsucirii firului la mașina de răsucit cu etaje :

1 — bobina cu mătase nerăsucită; 2 — fusul mașinii; 3 — balonul de fir; 4, 6 — conducătoare de fir; 5 — dispozitiv de tensionare; 7 — bobina care se rotește prin fricțiune; 8 — cilindrul de fricțiune.

cantități mici de material pe fusul de răsucit, care limitează de altfel și turația fusului. La mașinile de răsucit cu inele, dimensiunea și greutatea bobinei de filat nu limitează viteza de rotație a fusului și nu influențează productivitatea mașinii. Un dezavantaj al mașinii de răsucit cu inele este acela că se limitează cantitatea de fir de pe țeavă (cops) până la atingerea unui anumit diametru, care trebuie să fie mai mic decât diametrul inelului. Răsucirea firelor sintetice cu finețe mare se realizează de obicei pe mașini de răsucit cu etaje sau cu răsucire dublă.

XXVI.9.3. Spălarea și fixarea

Spălarea firelor urmărește îndepărtarea de pe ele a tuturor impurităților care aderă la fir în timpul prelucrării. În cazul firelor pe bază de polimeri care conțin monomeri și fracțiuni cu masa moleculară mică, cum sînt de exemplu, cele pe bază de policaprolactamă, operația de spălare îndeplinește și o funcțiune importantă, respectiv extragerea monomerului. Deoarece în timpul spălării cu apă fierbinte firele suferă o anumită contracție care poate ajunge la 9—10% [26]. Se poate afirma că în timpul spălării firelor se obține o anumită fixare a proprietăților dimensionale.

Instalația de spălare a firelor poliamidice este asemănătoare în unele cazuri cu aceea folosită pentru spălarea firelor de viscoză. În aceste instalații se poate utiliza procedeul spălării sub presiune sau vid. S-a constatat în mod practic că procedeul spălării sub presiune este mai avantajos la firele poliamidice, deoarece trecerea unei cantități relativ mari de apă prin stratul de fir de pe bobine se poate realiza într-un timp mai scurt și cu mai multă ușurință decît în cazul absorbției sub vid.

Pentru spălarea sub presiune se folosesc autoclave prevăzute cu coloane verticale perforate. Pe aceste coloane se așază 3—5 bobine cu fire răsucite, care se etanșează unele față de altele prin inele de etanșare elastice și sînt fixate la partea superioară cu un capac metalic înfiletat. Apa cu un anumit grad de duritate, eventual apă de condens, filtrată, se introduce sub presiune la partea inferioară a acestor coloane, trece prin orificiile bobinei, străbătînd stratul de fire și se revarsă în exterior în cadă. În drumul său prin bobine, apa fierbinte la 80—95 °C antrenează impuritățile și în unele cazuri dizolvă monomerii. Temperatura apei de spălare este recomandabil să fie cît mai ridicată, pentru a scurta timpul de spălare și a produce totodată și o fixare dimensională mai eficientă.

Firele poliamidice care nu conțin fracțiuni cu masă moleculară mică pentru sortimente mai puțin pretențioase, nu se spală. Datorită spălării se produce și îndepărtarea soluției de uleiery cu care au fost tratate firele în timpul filării lor. Pentru bunul mers al prelucrărilor textile ulte-

rioare este necesară o nouă tratare a firelor cu agenți de uleiare, avivare și agenți antistatici. Aceasta se realizează fie în instalația de spălare, fie la mașinile de rebobinat. Fixarea care se produce concomitent cu spălarea fibrelor este uneori insuficientă și de aceea anumite fire se supun unei operații de fixare propriu-zisă, pentru îndepărtarea cât mai completă a contracției, pentru stabilizare dimensională și fixarea răsucirii. Stabilizarea dimensională se obține ca urmare a slăbirii tensiunilor interioare ale fibrei, care se produc în timpul filării din topitură sau din soluție și în special în procesul de etirare. Scăderea tensiunilor interioare ale fibrei se realizează prin slăbirea forțelor de legătură care se creează între catenele macromoleculare, astfel încât moleculele să poată lua forma care să ducă la cel mai redus potențial energetic — tensiune internă.

Slăbirea forțelor de legătură dintre macromoleculele polimerului se realizează fie prin umflare, fie prin încălzire. Fixarea numai cu ajutorul agentului de umflare, fără utilizare de temperaturi ridicate, nu se practică. Stabilizarea dimensională a fibrelor sintetice numai cu ajutorul căldurii în mediu uscat se utilizează din ce în ce mai mult.

Agentul de umflare cel mai folosit este apa. Fixarea cu apă la temperatură ridicată se poate face fie cu apă fierbinte, fie cu vapori supraîncălziți. Stabilizarea dimensională cu apă fierbinte la 90—95 °C se realizează uneori chiar în timpul spălării fibrelor și duce la contracții reziduale mari, de pînă la 5%.

Fixarea cu abur supraîncălzit duce la o stabilizare mai intensă și se realizează într-un timp de 15—30 min, la 120—130 °C. Fixarea cu aer uscat necesită temperaturi mai ridicate, 130—200 °C, deoarece în acest caz lipsește acțiunea agentului de umflare, lucrîndu-se fără presiune, și se realizează într-un timp de numai cîteva secunde.

La alegerea procedeului de fixare cu apă fierbinte, abur supraîncălzit sau cu aer cald, se ține seama că operația de fixare-stabilizare trebuie făcută în condiții mai severe decît acelea la care vor fi supuse fibrele în prelucrările ulterioare. Stabilitatea dimensională, precum și păstrarea unor calități ca : suplețe, tușeu, capacitate de colorare etc. sînt posibile numai în condiții mai puțin aspre decît acelea la care s-a făcut fixarea însăși.

Dacă în timpul unor prelucrări ulterioare se depășește, de exemplu, temperatura de fixare, atunci are loc din nou o contracție a fibrelor, care înlătură efectele obținute prin procesul de fixare anterior. Fixarea fibrelor sintetice se poate face în stare de tensiune mai mare sau mai mică sau în stare relaxată.

În vederea utilizării celor două scopuri ale fixării firelor : eliminarea contracției și stabilizarea răsucirii, operația de fixare se stabilește în procesul tehnologic după răsucire și înainte de rebobinare.

XXVI.9.4. *Stoarcerea, uscarea și condiționarea*

După spălarea firelor sintetice și eventual după avivarea lor, care se realizează uneori în același aparat, firele sînt supuse operației de stoarcere prin centrifugare și apoi uscare.

Realizarea industrială a centrifugării firelor sintetice se face cu ajutorul centrifugelor tip tobă, timp de 3—5 min. Cantitatea de apă după centrifugare este redusă (5—10%). Apoi firele se supun uscării în vederea reducerii conținutului de umiditate de la 5—10%, la 0,5—4%.

Uscarea firelor sintetice se poate face în uscătoare tunel. Bobinele încărcate cu material sînt depuse pe cărucioare speciale și introduse în uscătorul tunel. Durata de uscare variază în funcție de natura polimerului, de grosimea înfășurării pe bobină și de temperatură. În cazul uscării sub vid, durata de uscare se reduce foarte mult.

Condiționarea are loc prin introducerea bobinelor într-o cameră de condiționare cu $\varphi=65\%$ și temperatură între 18 și 20 °C. Aici odată cu răcirea materialului se produce și o omogenizare a umidității firelor, care are drept urmare o uniformizare, slăbire chiar, a tensiunilor firelor pe bobină.

XXVI.9.5. *Bobinarea și sortarea*

Ultima operație textilă care se aplică firelor sintetice în decursul procesului de fabricație este bobinarea care constă în trecerea materialului de pe bobinele de fabricație (bobina de la răsucit) pe forme, ușurînd transportul către fabricile prelucrătoare textile. Totodată se face un control al calității firelor obținute, prin scoaterea în afara bobinei a tuturor defectiunilor semnalate ca : noduri, îngroșări de fir, aderență etc. Forma cea mai indicată pentru transportul fibrelor sintetice este aceea pe țevi cilindrice sau conice — conusuri. Există încă forma de țevă conus-bicilindrică sau conice — conusuri. Ambele forme, la care nu este posibilă o deranjare a marginilor înfășurării. Ambele forme, conus și biconus, permit desfășurarea firului în prelucrarea ulterioară, fără nici un inconvenient în cazul unei bobinări bune.

Dispozitivul de tensionare a firului fixează tensiunea și o menține constantă în tot timpul bobinării unui conus. O deranjare a dispozitivului de tensionare, precum și o reglare necorectă duc la obținerea unor bobine necorespunzător înfășurate, care fac inutilizabil firul fie prin înțepenirea țevii pe suport, în cazul unei tensionări prea mari, fie prin deranjarea formei depunerii, în cazul unei tensionări prea slabe.

Tensionarea, o dată fixată, poate fi menținută constantă la unele tipuri de mașini, printr-o viteză de tragere constantă, iar la alte tipuri,

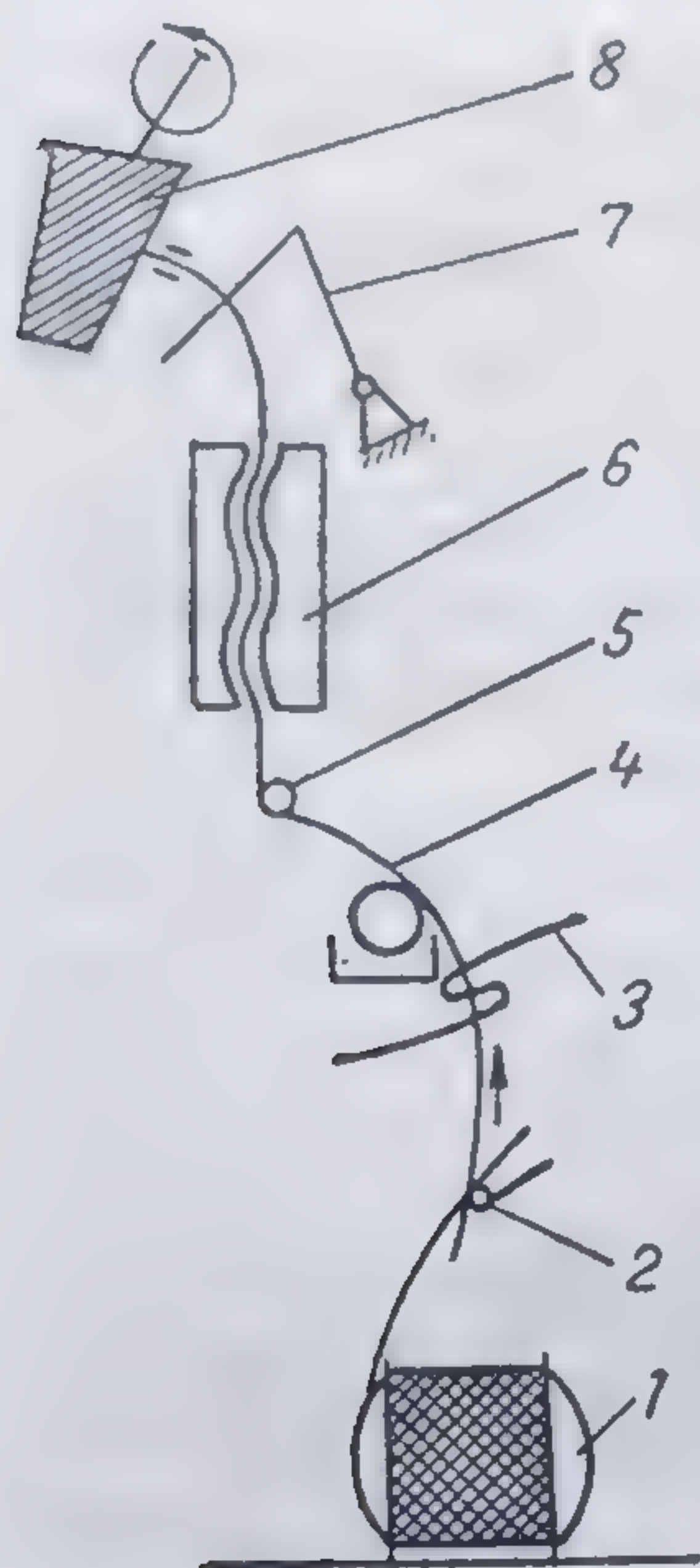


Fig. XXVI.9. Schema mașinii de bobinat în cruce :

- 1 — bobina de la răsucire;
- 2, 5 — conductoare de fir;
- 3 — dispozitiv de pretensionare; 4 — rolă de tratare;
- 6 — dispozitiv de tensionare;
- 7 — pîrghia de oprire;
- 8 — bobina conus.

printr-o micșorare a frînării dispozitivului de tensionare a firului în timpul bobinării. În acest caz, mașina nu este prevăzută cu dispozitive speciale de reducere a turației proporțional cu creșterea diametrului înfășurării. Viteza de tragere a firului la mașina de bobinat variază între 300 și 400 m/min. Mașina de bobinat pentru firele sintetice cuprinde pînă la 50 de posturi de bobinare (fig. XXVI.9).

Bobinele sînt depuse pe o ramă care se poate afla în funcție de construcția mașinii, atît la partea superioară, cît și la partea ei inferioară. Firul care se deapănă de pe bobina 1 trece printr-un conducător de fir central deasupra bobinei 2, printr-un dispozitiv de pretensionare cu două bare 3, care înclină firul spre partea exterioară a unei role 4, ce se rotește într-o baie de tratare. Baia de tratare poate fi o baie de avivare sau ancolare. De aici firul trece printr-un dispozitiv de tensionare sistem gratar 6, peste pîrghia de oprire 7 și cu ajutorul unui conducător de fir care are o mișcare de dute-vino se înfășoară pe bobina 8. Mașina este prevăzută la fiecare post individual cu o pîrghie de oprire care intră în acțiune în cazul înterruperilor de fir și decuplează angrenajul de rotire al bobinei.

În acest caz factorii care ar produce deranjamente la scoaterea țevilor (alungire-contrație) sînt reduși și asigură o prelucrare normală. În general trebuie să se evite o umiditate prea mare, precum și variația acesteia,

deoarece uscarea urmată de o contrație a firului va îngreuna scoaterea țevilor cu material de pe suporturi. În industria fibrelor sintetice în special se recomandă folosirea țevilor de carton foarte rezistent și bine împregnat, care să nu permită prea ușor o deformare a țevii care ar scoate-o imediat din circuit, avînd în vedere proprietatea de contrație a fibrelor sintetice.

Sortarea este ultima operație în fabricația fibrelor sintetice și constă în clasificarea calitativă a fibrelor, avînd în vedere o serie de parametri. Ea se face în tot timpul operațiilor de fabricație. După filare, bobinele se verifică dacă corespund din punct de vedere al fineții și cele necorespunzătoare se înlătură, se trece apoi la o selecționare a fibrelor, avîndu-se în vedere numărul de ruperi de fibre, capete de fir neetirate, ruperi de fir și titru.

Sortarea definitivă, care duce la clasificarea firelor sintetice în trei sau patru calități, se face asupra bobinelor conice.

XXVI.10. Prelucrări speciale pentru fibrele scurte

Prelucrarea textilă a fibrelor scurte se deosebește de a firelor continui prin aceea că nu mai necesită răsuciri și rebobinări, ci necesită doar următoarele operații: încrețirea fibrelor destinate anumitor domenii de utilizare, tăierea fibrelor, defibrarea și ambalarea sub formă de baloturi.

XXVI.10.1. *Încrețirea fibrelor*

Pentru înlăturarea netezimii fibrelor sintetice, în general și în special a celor obținute din topitură (în scopul obținerii unei suprafețe cu oarecare structură asemănătoare fibrelor naturale) fibrele sintetice se încrețesc. Această operație constă în imprimarea de 8—10 ondulații pe centimetru. Fibrele sintetice înlocuitoare de bumbac sau cele care se lucrează în amestec cu el nu se supun încrețirii. Prin această operație se îmbunătățesc condițiile de prelucrare a fibrelor în amestec și se obțin materiale cu valoare de întrebuințare superioară. Încrețirea se aplică fibrelor întinse, fie prin procedee chimice, fie prin procedee fizice.

XXVI.10.1.1. *Procedee chimice de încrețire*

Procedeele chimice mai puțin aplicate constau în tratarea fibrelor tăiate, cu apă caldă, cu anumite soluții de acizi sau de săruri, sau cu solvenți, care prin acțiunea lor superficială asupra polimerului duc la ondularea permanentă a fibrei. Pentru poliamide, rezultate bune dă tratarea cu o soluție de 25% crezol și 1% fenol [28]. Ultimul difuzează și se leagă de poliamidă în mod neegal. După tratare, fibrele se spală cu o soluție alcalină de 1,5% NaOH sau 1,7% KOH la 60 °C.

Pentru a obține o ondulație avansată la fel cu a lînii, fibrele poli-amidice tratate cu soluția de fenol se tratează în continuare cu aldehydă formică în mediu alcalin, care reacționând cu fenolul absorbit la suprafața fibrei, conduce la rășini de tipul fenoplastelor, care dau încrețiturilor stabilitate mare. Fibrele rezultate se vopsesc de două ori mai ușor cu coloranți direcți, de crom și cellitonici. Cu coloranții acizi se vopsesc mai greu.

XXVI.10.1.2. *Procedee fizice de încrețire*

Aceste procedee de încrețire a fibrelor sintetice se pot aplica prin două căi, și anume: încrețirea fibrelor pe valțuri dințate și încrețirea fibrelor prin comprimarea sub formă ondulată. După primul procedeu, cablul de fibre ce vine de la mașina de etirare este condus între două valțuri metalice, dispuse astfel încât dinții valțurilor se întrepătrund, asemănător dinților de la roțile dințate. De obicei valțurile sînt încălzite

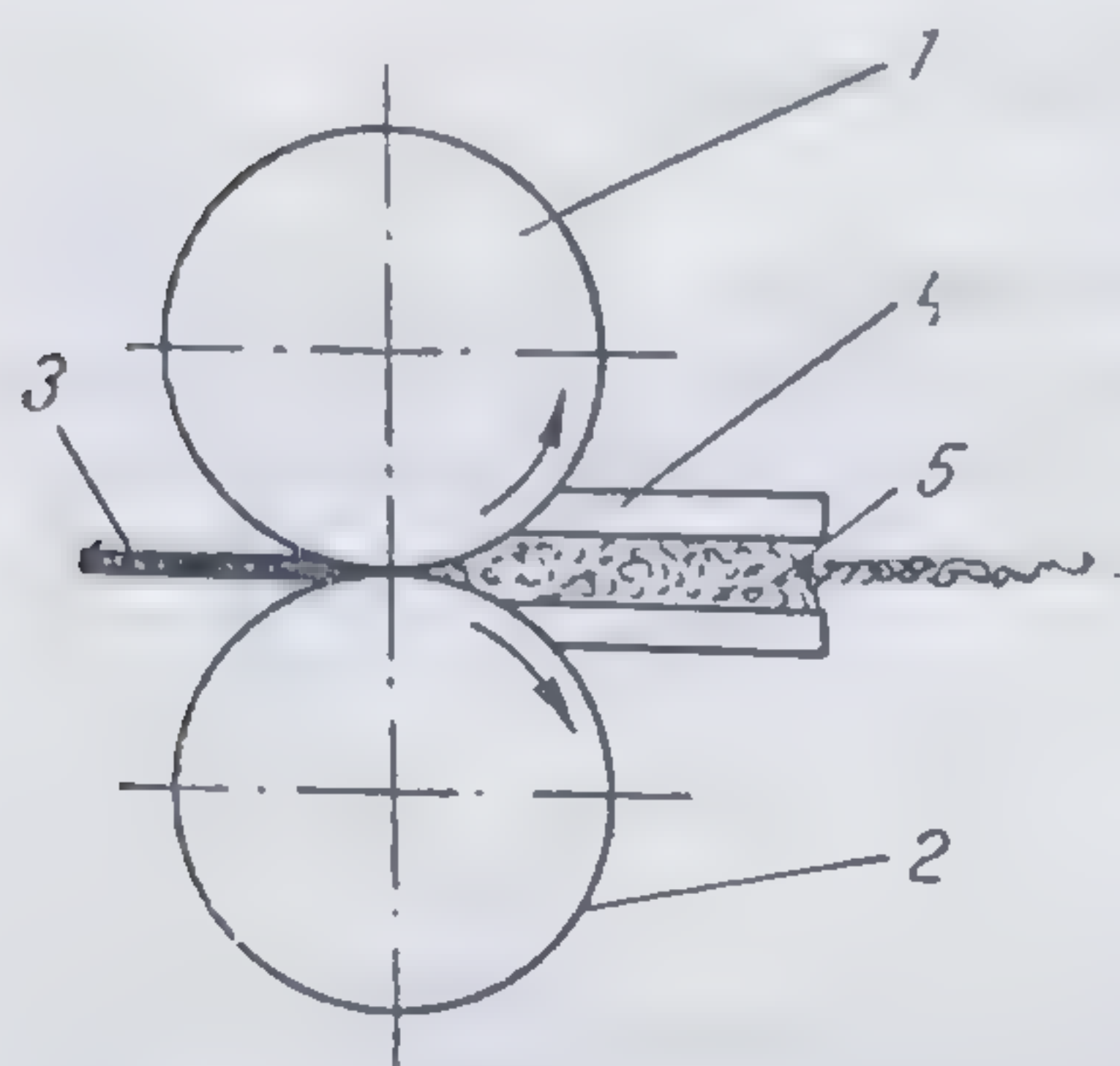


Fig. XXVI.10. Dispozitiv de încrețire a fibrelor :

1, 2 — role de comprimare; 3 — cablu neîncrețit; 4 — canal de încrețire; 5 — cablu încrețit.

la 170—190 °C. Cablul de fibre întins între aceste valțuri este obligat să ia forma ondulată pe care o imprimă acțiunea valțurilor, iar temperatura înaltă la care se lucrează fixează într-o bună măsură încrețirea.

Ondularea fibrelor pe mașina de încrețit prin comprimare se face la rece [27]. În anumite cazuri este necesar să se facă încrețirea la cald. Cablul de fibre întins este condus între două discuri de alimentare care-l introduc sub presiune în canalul de încrețire (figura XXVI.10).

Canalul de încrețire este prevăzut cu o clapetă de închidere, care cu ajutorul unui arc elicoidal închide în permanență canalul. Cablul de fibre introdus în canal este obligat să

ocupe un volum cât mai mic și este comprimat în stare ondulată. În momentul în care presiunea cablului de fibre debitat de discurile de alimentare depășește tensiunea maximă la care este reglat arc, clapeta deschide canalul, iar cablul de fibre încălzit este aruncat afară. Variația numărului de încrețituri care se imprimă fibrelor sintetice prin procedeul fizic, se face prin alegerea unor valțuri cu un număr mai mare sau mai mic de dinți, în cazul instalațiilor de încrețire cu valuri, sau prin mărirea sau micșorarea tensiunii de declanșare a arcului elicoidal care ține închis canalul, în cazul procedeului de încrețire prin comprimare.

Încrețirea fibrelor prin procedee fizice se poate face atât continuu cât și discontinuu, față de încrețirea pe cale chimică care se face discontinuu și numai asupra fibrelor tăiate.

Încrețirea continuă a fibrelor se face pe dispozitivele respective astfel sincronizate cu agregatul de întindere și mașina de tăiere, încât cablul de fibre întins este condus direct la mașina de încrețit. La procedeul discontinuu, cablul întins este depus într-o cană, de obicei din aluminiu, iar după încărcarea cârnii, cablul trece pe instalația de încrețire. În practica industrială se utilizează procedeele fizice de încrețire, și în sistem continuu.

XXVI.10.2. Termofixarea

După încrețire urmează termofixarea fibrelor care se face atât pentru eliminarea contracției, cât și pentru fixarea încrețirii [27]. Ea are loc în condiții tehnologice asemănătoare firelor dar uneori se face și în sistem continuu.

XXVI.10.3. Tăierea

Fibrele sintetice, pentru a putea fi folosite ca înlocuitoare de fibre naturale (lână sau bumbac) sau prelucrate în amestec cu acestea, trebuie să aibă și anumite proprietăți dimensionale ca lungime și grosime. Astfel, pentru fibrele asemănătoare celor de bumbac, se cere o finețe între 1,2—2 den și o lungime de 28—45 mm, iar pentru fibrele asemănătoare celor de lână, în funcție de scopul utilizării, se produc fibre cu finețe de 3 den pentru stofe fine, până la 6 den pentru stofe de uniforme și 7—8 den pentru stofe de mobilă și covoare. Lungimea acestor fibre variază de la 100 mm pentru fibre fine până la 60 mm pentru fibre groase. Tăierea fibrelor se face în mod continuu sau discontinuu, după cum cablul de fibre vine continuu din instalația de încrețire, sau discontinuu din câni, — după ce cablul a fost încrețit și termofixat.

Mașina de tăiat fibre (vezi fig. XIII.1) este prevăzută cu o pereche de valțuri de debitare, de obicei cu suprafețele acoperite cu cauciuc și dispozitivul propriu-zis de tăiere, care poate fi format fie din două șaibe pe care se fixează cuțitele, la o anumită distanță unele de altele, fie dintr-un anumit număr de cuțite coaxate în formă de stea și care se rotesc cu o anumită viteză.

Reglarea lungimii de tăiere pe această mașină se realizează prin variația vitezei de tragere a cablului și a vitezei de rotație a cuțitelor la valori bine stabilite.

XXVI.10.4. Defibrarea

Aceasta este ultima operație din procesul de obținere a fibrelor scurte și are rolul de separare a fibrelor care s-au aglomerat, eventual în timpul tratamentului de avivare, formând ghemotoace. Defibrarea se face pe mașini de defibrat similare cu cele întrebuințate în industria de bumbac și denumite „Lupul Crigton vertical”. Este prevăzut cu un ax, pe care se fixează un anumit număr de platane, în jurul cărora se găsește un grătar din vergele de formă tronconică. După defibrare fibrele sintetice se assemblează în baloturi de 50—200 kg și se expediază la fabricile de prelucrat.

XXVI.11. Climatizarea în secțiile de filare și prelucrare textilă

Pentru asigurarea unei umidități constante fibrelor filate din topitură, în vederea unei bune prelucrări pe mașinile textile, spațiile secțiilor în care se prelucrează fibrele sintetice de la mașina de bobinat din instalația de filare și până la secția de ambalaj inclusiv, trebuie să fie condi-

ționate într-un anumit climat de temperatură și umiditate a aerului, deoarece există o dependență strânsă între umiditatea fibrelor și cea a mediului ambiant. Condițiile de climatizare sînt stabilite în funcție de natura chimică a fibrelor (poliamidice, poliesterice etc.), de specificul secției de prelucrare (întindere, răsucire, bobinare etc.), de finețea elementară și totală a fibrelor.

În secția de bobinare se păstrează, în general, o temperatură între 18—20 °C la $\varphi = 50\text{—}75\%$. Astfel, în cazul fibrelor pe bază de polihexametilenadipamidă, condițiile necesare unei bune bobinări în secția de filat sînt, umiditatea relativă 70—72% și temperatura 20—22 °C.

Fibrele proaspăt filate se depozitează apoi pentru un anumit timp în spații de climatizare, în care, paralel cu omogenizarea umidității fibrelor, datorită componenței de umezire din emulsia de tratare, fibrele suferă și fenomene de umflare și contracție, care sînt influențate la rîndul lor de condițiile climatice respective, care afectează într-un sens sau altul capacitatea de întindere a fibrelor.

S-a constatat că menținerea firelor sintetice în condiții climatice medii, o anumită durată, între filare și răsucire, asigură, pe lîngă obținerea unor bobine de pe care firul să se desfășoare în condiții optime, și o bună capacitate de etirare a firelor.

Durata de climatizare, care are influență directă asupra capacității de etirare, se stabilește de la 20 la 36 de ore.

Se recomandă ca firele sintetice neetirate să nu sufere variații mari de temperatură și umiditate și în special să se evite temperaturi peste 30 sau sub 16 °C și φ peste 70%. Aceasta are o importanță cu atît mai mare în cazul fibrelor care conțin și substanțe cu masa moleculară mică, care în aceleași condiții climatice preiau o cantitate de umiditate din mediul ambiant mai mare decît cea normală — de echilibru —, ceea ce are ca efect mărirea capacității de etirare. Aceasta duce la obținerea unor fire cu caracteristici fizico-mecanice și fizico-chimice neomogene, greu prelucrabile în industria textilă. De asemenea, climatizarea se impune pentru evitarea contracției ireversibile care ar putea avea loc în condiții necorespunzătoare. În cazul fibrelor sintetice care conțin produse cu grad de polimerizare mic, condițiile climatice pe tot timpul prelucrării textile sînt menținute aproximativ constant și variază între 70 și 75% φ la o temperatură de 20—22 °C. Este indicat ca umiditatea diferitelor secții de prelucrare textilă să crească puțin în ordinea tehnologică a fabricației, pentru a obține o ușoară afinare a înfășurării, necesară unei perfecte desfășurări a firului și paralel cu aceasta și o scădere considerabilă a încărcării electrostatice acumulate pe fire.

Condiționarea fibrelor sintetice pune probleme speciale de construcții ale clădirilor. Secțiile de bobinat din instalația de filare, întindere, răsucire și bobinare sînt construite fără ferestre și cu pereți termoizolanți. Acest gen de construcție prezintă avantaje economice și oferă posi-

bilitatea menținerii cât mai constante a condițiilor de climă, cu cheltuieli mai reduse. În acest caz, iluminarea secțiilor devine o condiție esențială pentru buna desfășurare a procesului tehnologic, care este cu atât mai importantă cu cât firele au o finețe mai mare.

XXVI.12. Obținerea fibrelor poliamidice pentru rețele cord

Firele sintetice poliamidice sînt utilizate din ce în ce mai mult la fabricarea firelor cord pentru anvelope. Avînd proprietăți deosebit de importante ca : rezistențe mari la rupere, la frecare, la îndoiri repetate, prezintă o serie de caracteristici foarte bune pentru folosirea în industria cordului. Totuși alungirea mare a fibrelor poliamidice, datorită termoplasticității polimerului la temperatură nu prea înaltă, scade mult rezistența firelor la cald.

XXVI.12.1. Tehnologia fabricării firelor cord

Pentru fabricarea firelor cord sînt necesare următoarele operații : filarea, prerăsucirea, etirarea, răsucirea, cablarea, întinderea suplimentară la cald, fixarea, cablarea.

Filarea firelor poliamidice pentru cord se face în același mod ca și pentru mătasea poliamidică. Pentru obținerea unor rezistențe mari se utilizează polimeri cu viscozitate specifică, pînă la 2,8—3. Deoarece titrul de filare al firelor pentru cord variază de la 800 la 1 000 denieri, mașina de filat trebuie să fie prevăzută cu dispozitive de topire cu productivitate mare, respectiv de 100—150 g/min.

După filare și condiționare, firele sînt prerăsucite, obținîndu-se o micșorare a numărului de ruperi de filamente, în timpul întinderii puternice la rece. Întinderea la rece a firelor cord se face cu 400% și chiar mai mult, apoi se răsucesc cu 80—100 răs/m. Firele poliamidice cu titrul de circa 200 den sînt multiplicare de 4—5 ori, obținîndu-se un fir de circa 800—1 000 den, care se răsucește cu 500 răs/m. Etirarea la cald se execută asupra firului de 800—1 000 den, în raport de 140%, încălzirea firului făcîndu-se fie cu ajutorul băilor de metal Wood, fie cu aer cald la temperatura de 190 °C.

În vederea micșorării contracției și reducerii alungirii firului de 800—1 000 den, acesta se fixează sub tensiune la temperatura de 150—170 °C. Tensionarea firului se realizează printr-o ușoară etirare în timpul fixării, cu 105%. Ultima operație pentru obținerea firului cord este multiplicarea cu trei și răsucirea firului rezultat, cu 350—440 răs/m în S. În tabelul XXVI.2 se prezintă caracteristicile tehnice ale cordului poliamidic.

Caracteristicile tehnice ale cordului poliamidic

TABELUL XXVI.2

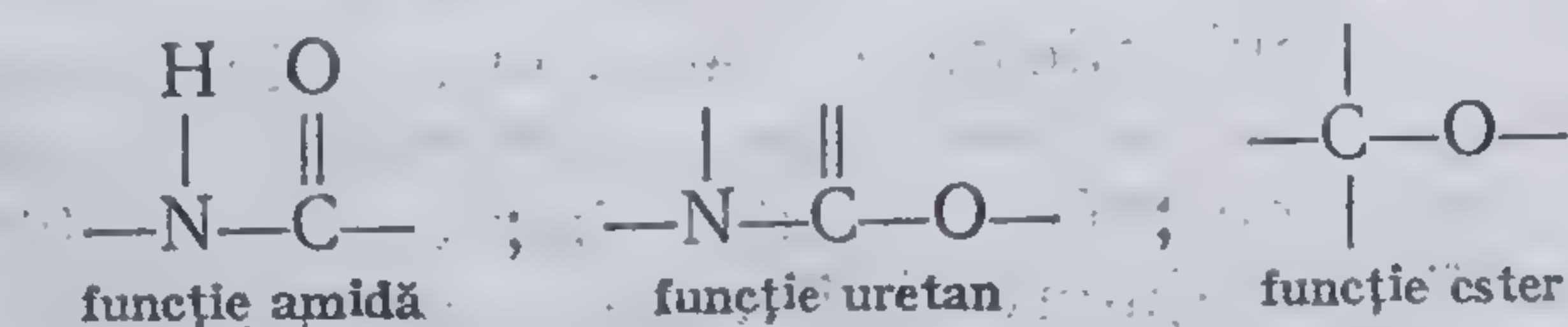
Caracteristici	Valoarea
Titlul și construcția, în den (cablat în 2)	840/2
Răsucituri pe m	470/470
Rezistența la rupere (minimum), în kgf/mm ²	12,50
Alungiri la rupere (maximum), în %	20
Întindere la efortul de 4,5 kg, în %	3,5
Rezistență relativă la compresiune, în kgf/mm ²	40
Alungire elastică la efortul de 4,5 kg, în %	8,5
Rezistență relativă la îmbătrânire, (minimum), în %	95
Contrație la 150° C (maximum), în %	3
Oboseală la îndoire (minimum), în %	50 000
Oboseală la compresie, în %	100

În unele procedee tehnologice se obișnuiește ca fixarea să se facă asupra firului final sau asupra rețelei cord. Procedul de termofixare rămîne neschimbat și impregnarea firului se face cu triizocianați. Rezistența firului de cord astfel obținut este de 6—8 g/den și alungirea de 12—20%.

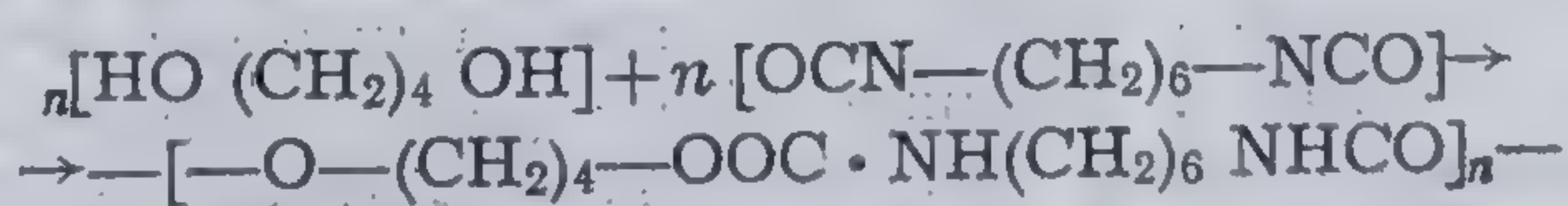
La Combinatul de fibre sintetice Săvinești se produc fire cord relon cablate, în bobine de mare greutate, țesute ca rețele cord din fire de 840 den, 1 260 den sau 1 680 den.

XXVII. Fibre de poliuretani

Poliuretanii sînt substanțe macromoleculare în a căror catenă principală alternează grupări funcționale uretanice între radicalii organici: $—[—HN—CO—O—R—]_n—$. El ocupă din punct de vedere funcțional [29] un loc intermediar între poliamide și poliesteri.



Poliuretanii liniari sînt compuși macromoleculari obținuți prin acțiunea diizocianatilor cu glicolul [30]. De exemplu, prin policondensarea 1,4-butandiolului și hexametilen-diizocianatului se obține perlonul U:

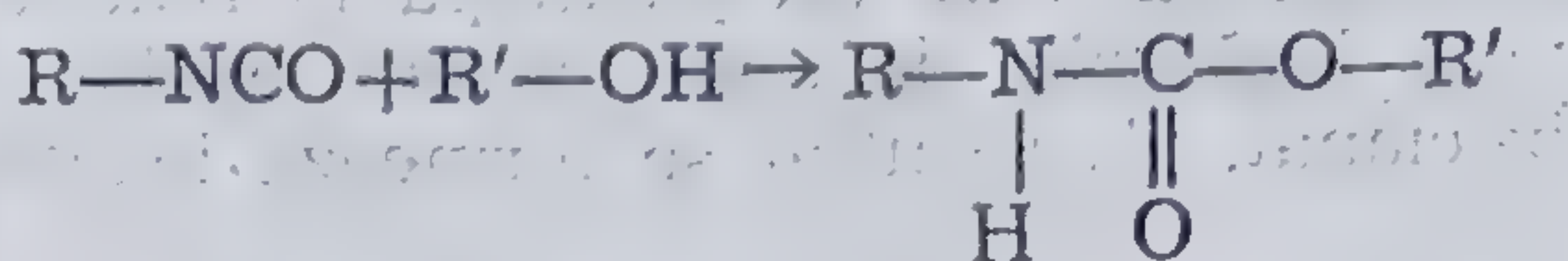


care se întrebuintează pentru obținerea de monofilamente, lacuri și diverse mase plastice, folosindu-se mai puțin pentru prelucrarea sub formă de

fibre poliuretanică decât poliamidele; deoarece cristalizează foarte repede și monofilamentele se etirează greu. În ultimii ani s-a pus la punct metoda de obținere plecând de la poliuretani, a unor tipuri noi de fibre sintetice, care se caracterizează printr-o elasticitate mare și sînt cunoscute sub denumirea de fibre elastomere, deși ele ar putea fi denumite fibre elastice de tip „spandex” [31]. Spandexul este o fibră elastică cu proprietăți asemănătoare cauciucului și se obține printr-o reacție de poliadiție între un poliester sau polieter și un poliizocianat. În reacție se introduce și o a treia componentă cu mai mult de două funcțiuni, care are ca scop reticularea structurii polimerului. Gradul de reticulare determinat prin legături covalente între catenele liniare și prin legături de hidrogen, influențează proprietățile elastice și celelalte proprietăți mecanice. Pentru scopuri textile se preferă firele Spandex cu o alungire la rupere de 700—750% și cu o deformare permanentă după etirare și relaxare în condiții standard, de aproximativ 15%. Pentru a obține produse macromoleculare cu elasticitate mare la alungire reversibilă, se formează o rețea tridimensională cu segmente moi (cu structură amorfă și temperatură de topire joasă), care copolimerizează cu segmente dure (cu structură cristalină și temperaturi de topire înalte). Când se aplică sarcina de tracțiune la o astfel de rețea, segmentele moi se întind și se orientează, în timp ce punctele fixe ale legăturilor cu segmentele dure împiedică alungirea plastică și asigură revenirea elastică a rețelei la dimensiunile inițiale imediat după retragerea sarcinii.

XXVII.1. Formarea polimerilor tip Spandex

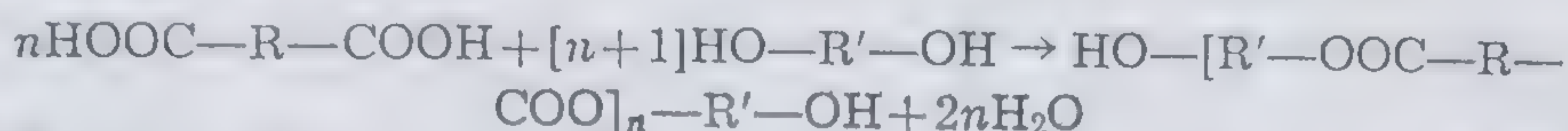
Una din metodele cele mai obișnuite de legare a segmentelor tari și moi pentru obținerea unui polimer se realizează prin formarea legăturilor uretanice. Deși se cunosc mai multe metode posibile de formare a legăturilor uretanice, metoda preferată constă în reacția dintre izocianat și grupele hidroxilice:



R și R' reprezintă fie grupe alchilice, fie grupe arilice.

Prepararea segmentului moale este prima fază în sinteza unui polimer Spandex, și pentru obținerea segmentului moale, cu caracter de cauciuc se folosesc două clase de compuși macromoleculari: poliesterii și polieterii. Materialele necesare sînt polimeri cu masă moleculară mică (500—4 000), cu grupe hidroxilice reactive la fiecare extremitate. Acești așa-numiți macroglicoli se pot obține prin metode obișnuite de polimerizare.

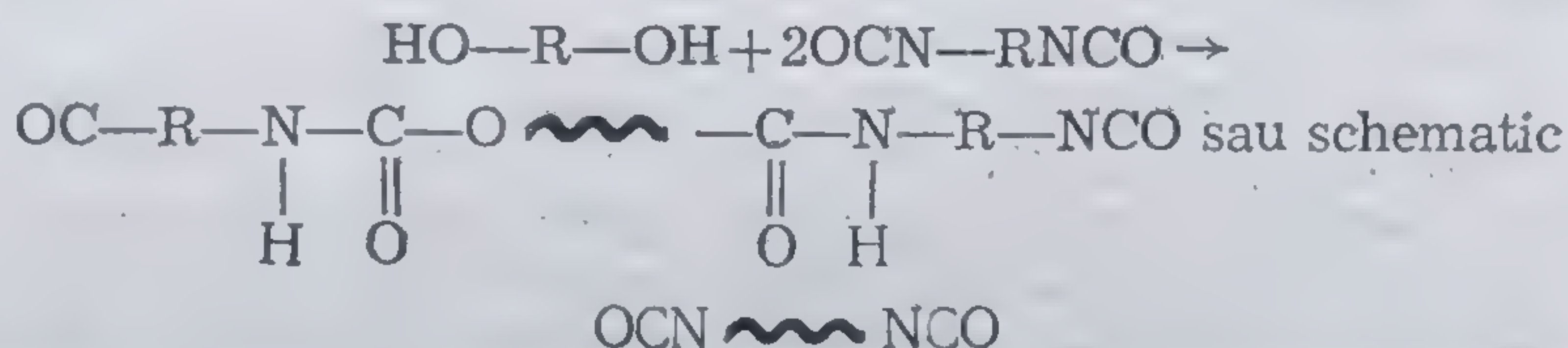
Poliesterii se obțin prin condensarea acizilor dicarboxilici cu un mic exces de glicoli :



Polieterii se obțin prin polimerizare cu deschidere de inel a epoxizilor sau eterilor ciclici



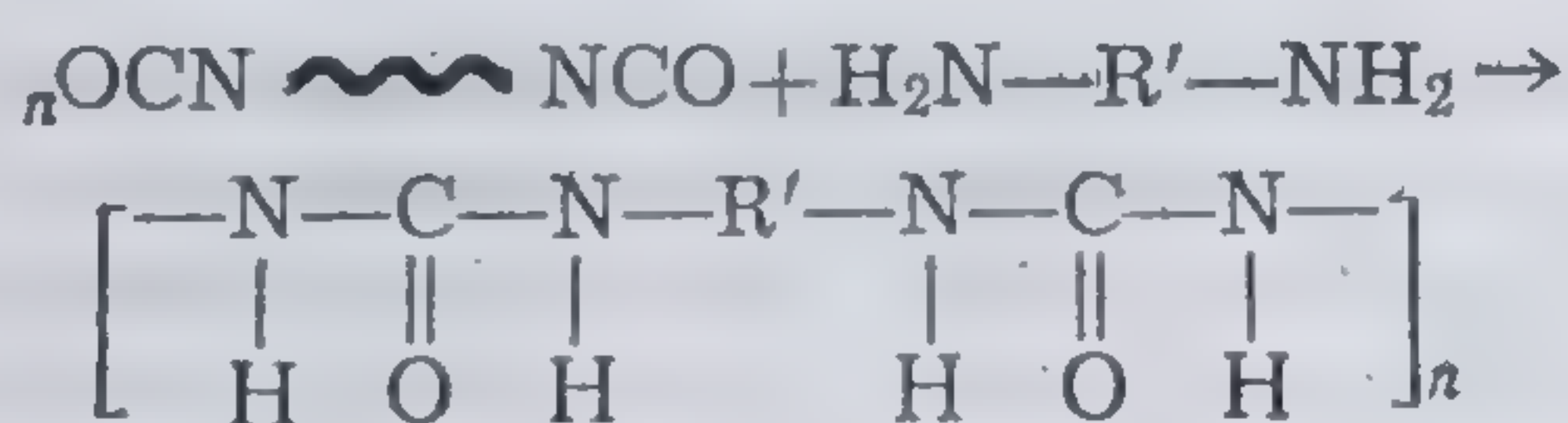
Faza următoare constă în combinarea unei molecule poliester cu 2 molecule diizocianat ducând la formarea de macrodiizocianați (segmente moi) :



Cele mai bune rezultate s-au obținut folosind poliesteri cu masa moleculară de circa 2 000, astfel încât masa moleculară a polidiizocianatilor să fie de 4 000—5 000.

Din astfel de macrodiizocianați, în faza finală de sinteză se pot obține elastomeri propriu-ziși prin copolimerizarea cu segmente dure pe diferite căi, fie prin acțiunea diaminelor, fie prin acțiunea alcoolilor bifuncționali.

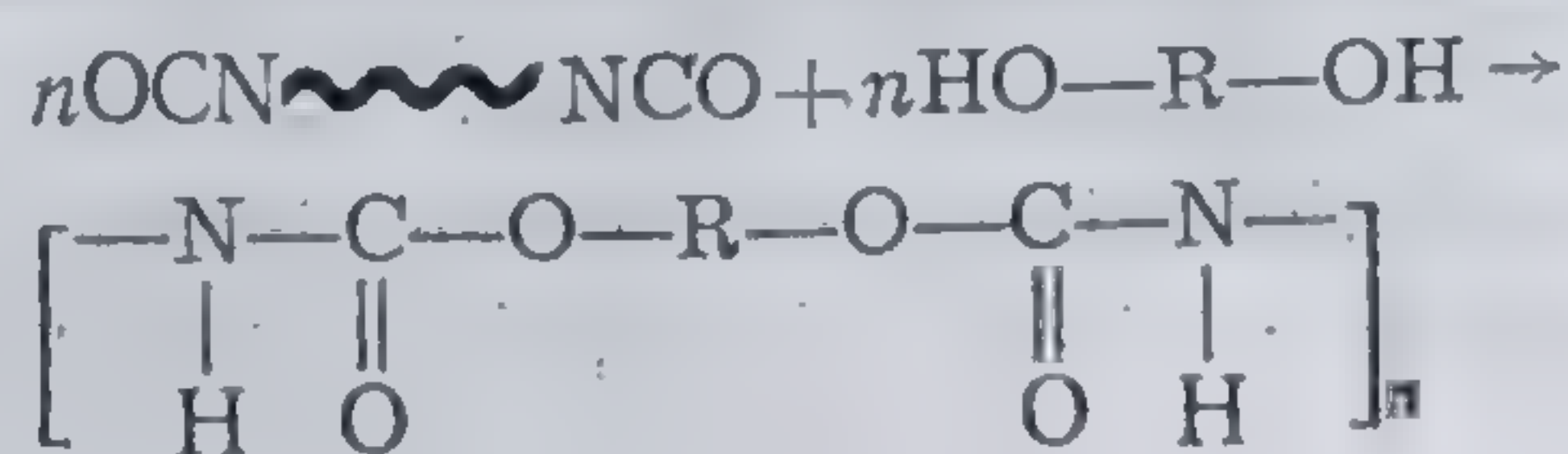
XXVII.1.1. Acțiunea diaminelor



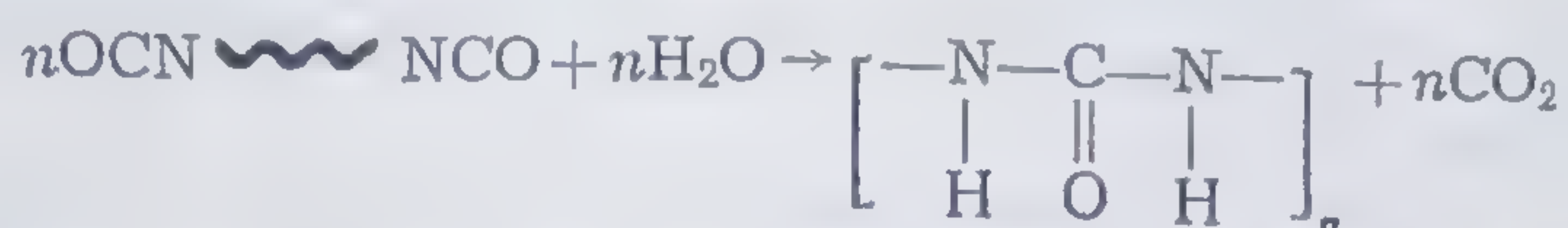
Excesul de macrodiizocianat care nu participă la reacție produce reticularea catenelor prin legăturile de uree formate inițial care sînt reactive față de grupele izocianat. Ca rezultat se formează legături biuretice.

XXVII.1.2. Acțiunea alcoolilor bifuncționali

Cantitatea de glicol care ia parte la reacție trebuie să fie mai mică decît este necesar, pentru saturarea completă a izocianatului.



Apa poate fi de asemenea folosită drept modificador de lanț.



Această reacție formează numai un singur grup de uree pentru fiecare două grupe de izocianat și formează bioxid de carbon drept produs secundar. Degajarea gazelor în cursul creșterii catenei poate fi avantajoasă în procesul de fabricare a spumelor poliuretanice, însă în general nu se recomandă la fabricarea fibrelor elastice. Obținerea fibrelor elastice este posibilă prin filarea lor din soluții corespunzătoare.

XXVII.2. Filarea

XXVII.2.1. *Filarea uscată*

Această filare se face din soluție de 15—30% polimer într-un solvent polar ca dimetilformida, dimetilacetamida sau dimetilsulfoxidul. La ieșirea din nișa de filare fibrele sînt uscate în stare încă lipicioase ca și fibrele de cauciuc și numai după un tratament cu apă sau talc pot fi bobinate. Viteza de filare este de 300 m/min, și fibrele au titrul elementar cuprins între 1—30 den.

XXVII.2.2. *Filarea umedă în baie de precipitare apoasă*

În urma acestei filări se obțin fibre mai slabe din punct de vedere al proprietăților elastice, față de cele filate uscat.

XXVII.2.3. *Filarea chimică*

După acest procedeu se filează soluția sau topitura de macrodiizocianat într-o baie de filare care conține reactantul pentru reacția de creștere a lanțului macromolecular, cum ar fi diamina. Reacția are loc imediat și se desăvîrșește printr-o prelucrare ulterioară a fibrelor [32, 33].

XXVII.3. Varietăți comerciale de fire poliuretanice

Dintre firele poliuretanice obținute prin filarea uscată din solvenți polari face parte fibra denumită Lycra, iar prin filare chimică fibra Vyrenne. Fibra I la care procesul de reticulare are loc prin vulcanizare

se obține din polimerizarea poliuretanului cu alcooli bifuncționali care conțin în catena laterală legături duble, capabile să participe în procesul de vulcanizare. Alte tipuri de fire elastomere sînt firele Dorlasten, Glos-pan, Salane etc. [32].

Fibra Estana V C se obține prin interacțiunea poliesterilor cu o cantitate determinată de diol și o cantitate echivalentă de difenilmetan-diizocianat.

XXVII.4. Proprietăți și întrebuințări ale fibrelor poliuretanice

Monofilamentele poliuretanice prezintă o stabilitate mai bună la lumină comparativ cu cele poliamidice. La monofilamentele pentru perii lungimea de rupere atinge 36—40 km, alungirea nu trece de 10—12%; greutatea specifică este de 1,5 g/cm³ și temperatura de topire de 183 °C. Principalele proprietăți ale firelor elastomere pot fi concretizate în următoarele [34]: alungire foarte ridicată, care funcție de tipul firului variază între 500—800%; rezistența relativ redusă. Dacă rezistența se măsoară raportată la firul în stare întinsă, în care de fapt se prelucrează firul elastomer, atunci în firul respectiv se obțin rezistențe relativ mari. Rezistența firului, raportată la firul în stare întinsă, este comparabilă cu cea a fibrelor sintetice rezistente, găsindu-se între 4—7 g/den; proprietățile elastice se bazează pe structura macromoleculară caracteristică a firelor poliuretanice; proprietățile termoplastice permit modificarea proprietăților firelor sub acțiunea temperaturii. Modificări simțitoare se pot obține prin întinderea de 200—300% și finisarea produselor la temperatura de 90 °C, durata de tratare fiind în funcție de tipul firelor; rezistența la îmbătrânire corespunde cerințelor generale impuse de articolele pentru îmbrăcăminte. Trebuie însă reținut că firele poliuretanice sînt mult mai sensibile la influența luminii, decît alte fibre textile. Totuși, această rezistență redusă la acțiunea luminii nu influențează în mod negativ posibilitățile de utilizare a firelor elastomere, întrucît în mod obișnuit ele sînt acoperite de alte tipuri de fibre textile, nefiind deci expuse acțiunii directe a luminii. Rezistența firelor elastomere față de diverse produse chimice variază în funcție de tipul firului respectiv. În general, ele rezistă la procesele hidrolitice utilizate în mod obișnuit la finisare, cît și la acțiunea uleiurilor și grăsimilor în general. Rezistența la alcalii în special, timp mai îndelungat și temperaturi mai ridicate este redusă și la fel rezistența la soluții concentrate de albire, (hipoclorit).

Întrucît proprietățile firelor elastomere se deosebesc în multe privințe de cele ale fibrelor textile clasice, așa cum s-a arătat, a fost necesară elaborarea unor noi metode de analiză corespunzătoare. Firele elastice poliuretanice permit difuzarea apei și a coloranților, vopsindu-se ușor cu coloranți uzuali. Articolele textile care sînt apretate cu materii adezive pe bază de poliuretani sînt stabile la spălat și călcat. Nu este necesară

o policondensare la temperatură înaltă, știut fiind că acțiunea are loc deja după o staționare de mai multe zile la temperatura ambiantă. Firele elastice caracterizate prin rezistență bună și elasticitate deosebită își găsesc utilizări pe de o parte în sectorul care folosește firele de cauciuc vulcanizat și în sectorul de tricotaje extensibile în general. În comparație cu firele de cauciuc vulcanizat, firele elastice din poliuretan prezintă următoarele avantaje importante la utilizarea lor în industria textilă: tenacitate de 2—3 ori mai mare, uniformitatea fineții firelor mai bună, posibilitatea utilizării unor fire mai subțiri, rezistențe bune la frecare și îndoiri repetate, rezistență bună la uleiuri și capacitate tinctorială bună. Datorită proprietăților lor remarcabile, fibrele elastice au anumite domenii specifice de utilizare. Deosebit de interesantă este utilizarea lor la confecționarea părților extensibile ale diferitelor confecții de tricotaje, ca și la confecționarea în întregime a unor tricoturi cu destinație specială, cum ar fi tricoturile chirurgicale și îndeosebi la corsete.

Probele de laborator indică pentru tricoturi din fibră Lycra o durabilitate de 10 ori mai mare, în comparație cu cele de cauciuc. Ele se folosesc la confecționarea produselor elastice, fie protejate la suprafață de un strat de fire de altă natură, fie neacoperite, datorită faptului că au culoarea albă și tenacitate bună, rezistență la frecare și proprietăți tinctoriale deosebite.

Firele poliuretanic elastomere prezintă proprietăți elastice asemănătoare cu ale firelor de cauciuc, având în același timp și alte proprietăți fizico-mecanice mult superioare.

Datorită diferențelor între caracteristicile diferitelor fire elastomere, ele nu pot fi înlocuite unele cu altele fără măsuri speciale. Caracteristicile specifice ale fiecărui fir elastomer trebuie luate în considerație la producerea mărții crude, finisării și confecționării.

În ceea ce privește sistemele de producere a firelor textile cu elastomeri, se menționează [34]:

— Sistemul filării, la care se reunește un fir elastomer cu fibre de diferite tipuri. În acest caz se alimentează în mod obișnuit un semitort de o anumită finețe în trenul de laminat al unei mașini de filat cu inele și după laminarea semitortului înșiruirea este reunită cu firul elastomer, care este alimentat direct la perechea de cilindri debitori ai trenului de laminare, asigurându-se înfășurarea uniformă a fibrelor din semitortul respectiv în jurul firului elastomer. În cazul de față firul final se numește fir cu miez. Un proces oarecum asemănător se poate realiza și la mașina de răsucit.

— Sistemul de înfășurare, un sistem cu totul diferit de cel prezentat mai sus, se realizează cu ajutorul unor mașini speciale, la care firul elastomer trece printr-un fus gol în interior, fără să fie torsionat. Firul de înfășurare, care se găsește pe un format așezat pe fusul menționat mai înainte se înfășoară în jurul miezului de elastomer. La acest sistem

de înfășurare în jurul firului elastomer, adică în jurul miezului respectiv, se înfășoară fire filate sau fire filamentare. Caracteristic pentru acest procedeu este faptul că miezul de elastomer nu este răsucit. Această mașină de înfășurare s-a utilizat inițial într-o variantă constructivă asemănătoare în industria producătoare de fire de cauciuc. În cadrul acestui sistem se folosesc și mașini de răsucit în etaje.

Acoperirea miezului elastomer cu fibre sau firul de înfășurare este condiționată de produsul respectiv care urmează să fie realizat din aceasta. Pentru marea majoritate a produselor este importantă realizarea unei acoperiri uniforme.

Fără îndoială că cel mai simplu și cel mai răspândit sistem de realizare a firelor cu miez, respectiv a firelor elastomere în jurul cărora se înfășoară fibre de diferite tipuri, este cel care se poate realiza la mașina de filat cu inele, cu anumite adaptări, în cazul când nu există posibilitatea de a utiliza mașini construite special pentru acest scop.

Domeniile de utilizare a firelor elastomere devin tot mai largi produsele fiind apreciate de consumatori, cu toate că au un preț relativ ridicat.

În general, produsele realizate cu ajutorul firelor elastomere asigură un confort mărit față de articolele elastice realizate din fire uzuale. Deci ca o linie generală trebuie arătat că utilizarea acestor fire este recomandabilă acolo unde elasticitatea se îmbină cu necesitatea realizării unui grad superior de confort [35].

Utilizând textile clasice, îmbrăcămintea confecționată trebuie să fie destul de largă pentru a asigura confortul respectiv. La firele elastomere confortul necesar se realizează datorită caracteristicilor specifice, adică elasticității mari a firelor respective. Produsele tricotate clasice sînt elastice. Această elasticitate este însă temporară în funcție de firul utilizat. Datorită acestui fapt utilizarea firelor elastomere în domeniul tricotajelor asigură crearea unor serii de produse cu caracteristici îmbunătățite, permițînd pe lîngă o purtare mai plăcută și un confort mărit, o mulare mai bună a produselor pe corp. De asemenea, datorită elasticității, respectiv extensibilității produselor, în sectorul tricotajelor se poate realiza o reducere maximă a numărului de sortimente [36].

Domeniile de utilizare în funcție de tipul acestora și sistemul de producere sînt următoarele: firele cu miez realizat la mașinile de filat cu inelușe, se utilizează la producerea ciorapilor, lenjeriei de corp, puloverelor, șosetelor, ciorapilor-chilot, îmbrăcămintei exterioare, stofei de mobilă etc. Sistemul de „înfășurare” se utilizează în special acolo unde este necesară o prindere bună și uniformă sau o alungire mare. De exemplu, firele realizate la mașina de înfășurare cu fus gol în interior, din fire elastomere, cu finețea de la 20 la 2 240 den, se utilizează la producerea ciorapilor medicinali (din fire fine); a produselor de corsetărie (din fire medii) și a diferitelor benzi și bandaje elastice (din fire groase).

Firele realizate la mașina de răsucit cu etaje, la care se utilizează în mod obișnuit firul de 70 den. se întrebuințează în special la produse destinate unei game largi de ciorapi și articole de schi.

XXVIII. Fibre poliesterice

XXVIII.1. Aspecte generale

Poliesterii și anume polietilentereftalatul (PET) ocupă un loc important în industria polimerilor filabili, datorită faptului că din el se obține un larg sortiment de fibre și fire textile, fire de înaltă rezistență și monofilamente, întrebuințate, atât în sectorul textil, cât și în cel tehnic. Această situație favorabilă a PET-ului se datorează, în afară de accesibilitatea materiilor prime, posibilităților extrem de largi de a varia configurația lui fizică exprimată în mod uzual prin noțiunile de ordonare și orientare [37].

În literatura de specialitate există mult material bibliografic referitor la chimia și tehnologia fibrelor poliesterice [38, 40] în limbi străine și în curs de editare în limba română [41]. Ca urmare, deși acest tip de fibre este de mare actualitate, vom expune doar rezultatele mai importante asupra studiului interdependenței între structura chimică a polimerului și tehnica de prelucrare, apoi între structura și proprietățile fibrei. Mai prezentăm firele tehnice pentru anvelope, comparându-le cu alte fibre textile utilizate în acest scop [42].

XXVIII.1.1. Structura chimică a fibrelor poliesterice

PET-ul se obține prin transesterificarea dimetiltereftalatului sau esterificarea directă a acidului tereftalic cu etilenglicol, urmată de policondensare pînă la masa moleculară dorită. Molecula posedă un grad înalt de simetrie, iar masa moleculară uzuală se situează între 20 000 pentru fibre cu efect pilling redus și 54 000 pentru fire supercord. Grupele terminale ale moleculelor sînt hidroxilice și carboxilice. Această structură chimică a poliesterului influențează comportarea lui în fazele ulterioare ale proceselor de prelucrare și în sectoarele de utilizare. Viscositatea topiturii care depinde de masa moleculară determină procesul de orientare din timpul filării și etirării. Masa moleculară și orientarea sînt factori decisivi în fenomenul de cristalizare care are loc în timpul tratamentelor termice. Configurația fizică rezultată în acest mod este răspunzătoare pentru o serie de proprietăți ale fibrelor, cum ar fi vopsirea cu coloranți de dispersie, proprietățile mecanice și comportarea la contracție.

XXVIII.1.2. Structura fizică

Modificarea stării de ordonare și orientare a macromoleculelor se datorește mobilității segmentelor moleculare. Gradul de transformare de ordinul II al PET-ului depinde în mare măsură de orientarea segmentelor din regiunile necristaline și de gradul de ordonare al fibrei. Pentru studiul configurației și modificărilor structurale s-au folosit fibre poliesterice cu un indice de refracție de $2,7 \cdot 10^{-3}$ etirare de 3—5 ori. Metodele de cercetare aplicate fiind densitatea fibrelor, semilățimea ecuatorială a reflexului 010, indicele de dublă refracție, modulul sonic, diagrame Roentghen de difuzie sub unghi mic și difuzie sub unghi mare. Toate aceste valori au fost măsurate în funcție de variația gradului de etirare.

Cu mărimea gradului de etirare, densitatea crește și continuă să crească prin tratare termică. Această modificare a densității este atribuită unei creșteri corespunzătoare a cristalinității.

Variația semilățimii ecuatoriale a reflexului 010 arată în cazul de față că prin etirare apare o scădere a dimensiunii cristalitei perpendiculare pe axa fibrei, iar prin tratare termică are loc o revenire.

Indicele de dublă refracție precum și modulul sonic cresc pe măsură ce crește gradul de etirare, care așa cum s-a arătat, provoacă o creștere a stării de ordonare și de orientare a fibrei. Cu gradul de etirare, modulul sonic prezintă aceeași variație ca inversul titlului.

Din diagramele de difuzie sub unghi mic, s-a constatat că distanța punctelor de maximum de difracție măsurată pe o paralelă la linia ecuatorială orizontală crește cu creșterea gradului de etirare și scade cu ridicarea temperaturii de la tratarea termică. Intensitatea interferențelor variază în sens contrar, scade cu creșterea etirării și crește cu temperatura termotratării. Pentru explicarea acestor diagrame s-a recurs la un model în care firul de PET este repartizat prin straturi plane cu densități diferite de electroni. Poziția stratului este definită prin unghiul de orientare (unghiul făcut de direcția planului cu axa fibrei). Distanța dintre plane se calculează ușor aplicând legea lui Bragg.

Studiind variația acestor valori specifice stării de ordonare și orientare a structurii în raport cu etirarea, s-a văzut cu surprindere că unghiul de orientare se micșorează cu creșterea gradului de etirare și crește cu temperatura de la termotratare. La fel se întâmplă cu amplitudinea densității de electroni care definește intensitatea reflexelor. Aceasta înseamnă că planele care formează straturile, se rotesc în jurul axei fibrei în timpul etirării. Rotirea are loc prin procese de alunecare în interiorul stratului, axa moleculei rămânând paralelă cu axa fibrei. Fenomenele structurale care apar în fibră la etirare și termotratare nu sînt identice, prin termotratare se revine parțial la starea inițială.

XXVIII.1.3. *Proprietățile de vopsire a polietilentereftalatului*

La vopsirea fibrelor PET s-au făcut unele observații de importanță deosebită pentru relațiile tratate mai sus. Acestea se referă în special la capacitatea de absorbție a fibrelor pentru coloranții de dispersie. Ea scade cu creșterea gradului de etirare, scade de asemenea cu ridicarea temperaturii de termofixare pînă la o anumită limită, ca după depășirea temperaturii de 180 °C să înceapă din nou să crească. Capacitatea de absorbție pentru coloranții de dispersie poate fi îmbunătățită prin utilizarea de agenți de pătrundere (carrier) și prin ridicarea temperaturii precum și prin varierea componenței diolice sau acide. Cercetătorii caută să interpreteze și să explice aceste observații pe baza celor stabilite mai sus. Pentru studiu s-a ales drept colorant de referință Samaronblau FBL și, în funcție de raportul de etirare, s-a reprezentat concentrația de saturare C_∞ , coeficientul de difuzie D și încă o mărime calculată din $C_\infty/\sqrt{\Delta}$ care definește timpul de vopsire teoretic necesar atingerii unei anumite concentrații de colorant în fibră.

Cu creșterea gradului de etirare, concentrația de saturare scade în linie dreaptă, coeficientul de difuzie scade neliniar, pe cînd timpul de vopsire crește după o curbă (neliniar). Variația lui C^∞ și D este legată de orientare prin relații foarte complexe. Modificările structurii secundare se datoresc mobilității segmentelor moleculare din regiunile necristaline (creșterea lui T_g cu gradul de orientare).

Creșterea capacității de absorbție prin folosirea de agenți de pătrundere sau ridicarea temperaturii este explicată prin modificări ale cristalinității manifestate în schimbarea distanței între pozițiile maximelor de difracție, variația unghiului de orientare și mai cu seamă a intensității interferențelor de rază Roentghen.

Alt mod de a influența capacitatea de absorbție a fibrelor PET este folosirea de copoliesteri. Prin introducerea de mici cantități de alți dioli sau biacizi, crește afinitatea tinctorială pentru coloranții de dispersie. Prin aceste modificări se urmărește scăderea punctelor de transformare de ord. II din fibra etirată fără ca temperatura de topire să scadă prea mult și proprietățile finale ale fibrei nu trebuie să fie influențate în mod defavorabil. Folosind pentru modificare componente cu alte grupe funcționale ca de exemplu : sulfonat, sulfinat, sulfonă, esteri sulfonici, fosfonat sau fosfinat se îmbunătățește afinitatea pentru coloranți cationici, iar cu grupe aminice pentru coloranții anionici. Modificările cu amine nu au căpătat încă utilizări tehnice deoarece la temperatura de filare apar colorări și descompuneri.

Din cele de mai sus, se vede că fenomenul de difuzie a colorantului în fibrele PET este în întregime determinat de structura lor fizică. Orientarea segmentelor moleculare din regiunile necristaline, mobilitatea lor și

starea structurii secundare sînt parametri decisivi ai coeficientului de difuzie. La rîndul lor, ei sînt o consecință a aranjamentelor moleculare și a condițiilor de etirare și fixare.

XXVIII.1.4. *Proprietățile mecanice*

Din punct de vedere al caracteristicilor mecanice, fibrelor PET li se impun cerințe foarte diverse. Pentru supercord sînt necesare greutatea moleculară mari, rezistente și modul înalt, pentru fibre cu pilling redus se cer mase moleculare mici, rezistență scăzută la îndoiri repetate. Cel mai bine este pusă în evidență legătura dintre structură și proprietățile mecanice prin confruntarea spectrelor Roentghen cu diagramele efort-alungire ale celor două cazuri extreme. Supercordul se caracterizează printr-o structură secundară bine definită și posedă o densitate foarte înaltă, pe cînd la fibrele cu pilling redus, structura secundară este mai puțin vizibilă. Diferențelor de structură le corespunde pe curba efort-alungire diferențe de rezistență.

Măsurînd indicele de rupere prin care se determină rezistența la îndoiri repetate, în funcție de variația etirării la o fibră cu pilling redus ($M=28\ 000$), s-a găsit că acest indice crește odată cu gradul de etirare și scade cu temperatura de la termofixare. Corelarea negativă între indicele de rupere pe de o parte, cu unghiul de orientare și intensitatea interferențelor de unghi mic pe de altă parte este explicată prin procesele de alunecare ireversibile care au loc în timpul solicitării la îndoiri repetate, procese care la depășirea punctului de curgere inferior de pe diagrama efort-alungire iau naștere în regiunile necristaline, iar prin depășirea punctului de curgere superior apar în porțiunile cristaline. Aceste alunecări duc la micșorarea greutății moleculare, la neomogenitatea densității și la ruperea fibrei. Este cunoscut faptul că se îmbunătățește rezistența la pilling a țesăturilor prin termofixare sau vopsire la temperatură ridicată.

Strînsa corelație între configurația structurii secundare și comportarea efort-alungire a fost demonstrată prin exemple la diferite rapoarte de etirare. Pe curbele respective apare un palier, a cărui lungime poate fi considerată ca fiind subordonată proceselor de alunecare din cristalite și în esență determină alungirea la rupere. Scăderea lungimii palierului merge paralel cu scăderea unghiului de orientare și a intensității interferențelor de unghi mic.

XXVIII.1.5. *Capacitatea de contracție*

Capacitatea de contracție a fibrelor PET etirate poate fi micșorată prin termofixare în asemenea măsură încît să corespundă stabilității dimensionale din orice domeniu de folosire. Pe de altă parte însă, în cazuri

că îndesirea vâurilor sau pîslelor precum și la obținerea fibrelor voluminoase prin amestec de fibre cu contracție înaltă și fibre cu contracție normală, se cere capacitate mare de contracție. Fibrele cu contracție ridicată trebuie să aibă comportarea efort-alungire la fel cu a fibrelor normale, dar pe de altă parte să se poată contracta cu pînă la 50% din lungimea lor inițială. Ceea ce înseamnă că în stare etirată, ele trebuie să posede un grad de orientare înalt dar să fie puțin sau deloc cristaline. Această condiție este necesară deoarece porțiunile cristaline împiedică fenomenul de dezorientare din regiunile necristaline care au loc la temperatură ridicată și prin aceasta îngreuează capacitatea de contracție. Mărimea gradului de contracție este dată de vitezele de dezorientare și cristalizare în interacțiune cu creșterea gradului de ordonare la temperatura dată.

Fibrele de contracție ridicată obținute din PET-homopoliester nu pot fi folosite pentru fire voluminoase, deoarece ele deja la 100 °C își pierd mai mult de jumătate din capacitatea lor de contracție. Potrivite pentru acest scop sînt fibrele din copoliesteri a căror comportare (contracția completă are loc abia la 200 °C) corespunde cerințelor. Ambele fibre PET (homopoliester și copoliesteri) posedă un grad înalt de orientare dar se deosebesc ca stare de ordonare.

Pentru compararea fibrelor din punct de vedere a stării de ordonare, metoda densității, precum și determinarea gradului de cristalinitate Roentghen nu dau rezultate bune. De aceea se folosește gradul de ordonare lateral (α), o mărime empirică legată de intensitatea de unghi mare măsurată perpendicular pe axa fibrei precum și de orientarea cristalitelor. Din studiul făcut comparativ, rezultă că există un paralelism strîns între valorile structurale obținute prin determinarea gradului de ordonare laterală (α), a indicelui de dublă refracție și din diagramele Roentghen de unghi mic în funcție de variația temperaturii de contracție a celor două fibre : PET-homopoliester și copoliester. Concordanța nu mai este valabilă în cazul determinării densității în funcție de temperatura de contracție. Din variația indicelui de dublă refracție rezultă că prin mărirea temperaturii de contracție, în structura fibrelor copoliesterice apar dezorientări moleculare pe cînd cele din PET-homopoliester se comportă cu totul altfel. Starea de ordonare la PET-homopoliester se îmbunătățește vizibil cu creșterea temperaturii de etirare în domeniul 80—130 °C unde apare pe curba dublei refracții un minimum, iar la 200 °C valoarea indicelui este mai mare decît a fibrei inițiale.

Prin creșterea temperaturii de contracție, se mărește gradul de orientare laterală (α), concomitent cu intensitatea reflexelor din diagramele de unghi mic.

Fibrele poliesterice reprezintă un tip de fibre care au o utilizare multilaterală, datorită proprietăților deosebite ce le posedă. Acestea se obțin prin topirea polimerului în instalații asemănătoare fibrelor poliamidice cu unele deosebiri.

XXVIII.2. Tehnologia de obținere

Polietilentereftalatul pentru fibre sintetice trebuie să aibă următoarele caracteristici :

viscozitate relativă	1,38
viscozitate intrinsecă η , P	0,78
gradul de polimerizare	136
masa moleculară	25 000
greutate specifică, gf/cm ³	1,3
temperatura de topire, °C	254—260
cenușă, % max	0,001
umiditate, %	0,001
topitura	clară
culoarea	incolor
conținut în monomer, % max	0,5

Rășina poate fi filată din soluție cât și din topitură — practic însă se aplică numai ultimul procedeu. Filarea din soluție prezintă doar interes teoretic. Pentru filarea din soluție, polimerul în concentrație de 20—25%, se dizolvă în amestecuri binare de solvenți organici, componentul principal fiind acidul tricloracetic CCl_3COOH , solventul cel mai eficient. Se obțin soluții clare, transparente și filabile [9].

XXVIII.2.1. Procesul tehnologic de obținere a firelor

Filarea din topitură a polietilentereftalatului se deosebește de cea a policaprolactamei, prin următoarele caracteristici mai importante :

— Polietilentereftalatul, la temperatura de topire, este mai puțin termostabil decât policaprolactama, din care cauză polimerul trebuie menținut în stare topită, un timp cât mai scurt. Din aceste motive, realizarea unei filări continue, sincronizate cu policondensare, întâmpină dificultăți mari la polietilentereftalat. Literatura de specialitate nu indică utilizarea industrială a acestui procedeu. Menținerea timp îndelungat a topiturii de polietilentereftalat pe conductele de alimentare a capetelor de filare duce la degradarea macromoleculelor. Pentru filarea mătăsii este foarte puțin probabil în stadiul actual că procedeul continuu de filare și policondensare va găsi aplicare la polietilentereftalat. Este posibil ca la filarea fibrelor scurte să se găsească soluții pentru utilizarea industrială a acestui procedeu.

— Firele de polietilentereftalat, spre deosebire de cele poliamidice, au imediat după filare o structură amorfă, care din punct de vedere termodinamic este instabilă [43]. Din această cauză firele sînt foarte friabile. Tendința de a-și modifica faza și friabilitatea impune ca intervalul

dintre filare și întindere să fie cât mai scurt, iar condițiile climatice din camera de condiționare să fie păstrate cu mare severitate.

— Întinderea firelor pe bază de polietilentereftalat nu se poate realiza decât la cald, din cauza temperaturii de tranziție de ordinul II ridicată -80°C [44]. De aici, necesitatea introducerii la mașinile de întins a unui organ încălzit.

— Firele pe bază de polietilentereftalat nu conțin fracțiuni cu masă moleculară mică, deci operația de extracție poate fi înlăturată. În cazul în care fixarea se face în mediu uscat, dispăre și necesitatea uscării ulterioare.

Schema filării firelor poliesterice se prezintă în fig. XXVIII.1.

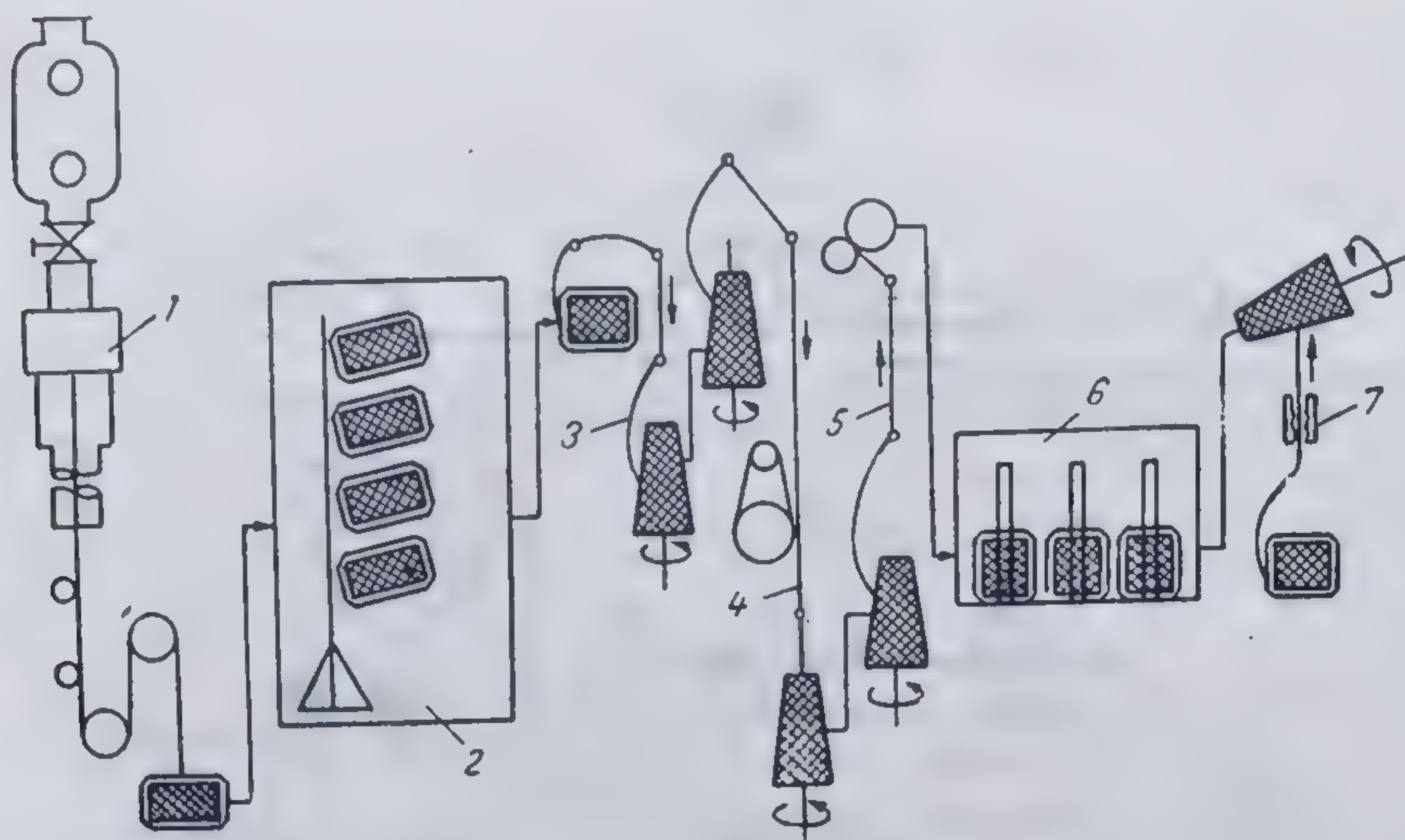


Fig. XXVIII. 1. Schema filării mătăsii poliesterice :

1 — filarea; 2 — condiționarea; 3 — prerăsucirea; 4 — întinderea la cald; 6 — fixarea;
7 — bobinarea.

Procesul tehnologic cuprinde următoarele operații : filarea, condiționarea, prerăsucirea, întinderea la cald, răsucirea, fixarea și bobinarea.

XXVIII.2.2. Fabricarea fibrelor poliesterice

Datorită proprietăților caracteristice asemănătoare lînii, fibrele poliesterice se utilizează în cantități însemnate sub formă de fibre scurte, fiind cunoscute materialele confecționate din fibre poliesterice 100% sau în amestec cu lînă, bumbac, celofibră tip viscoză etc.

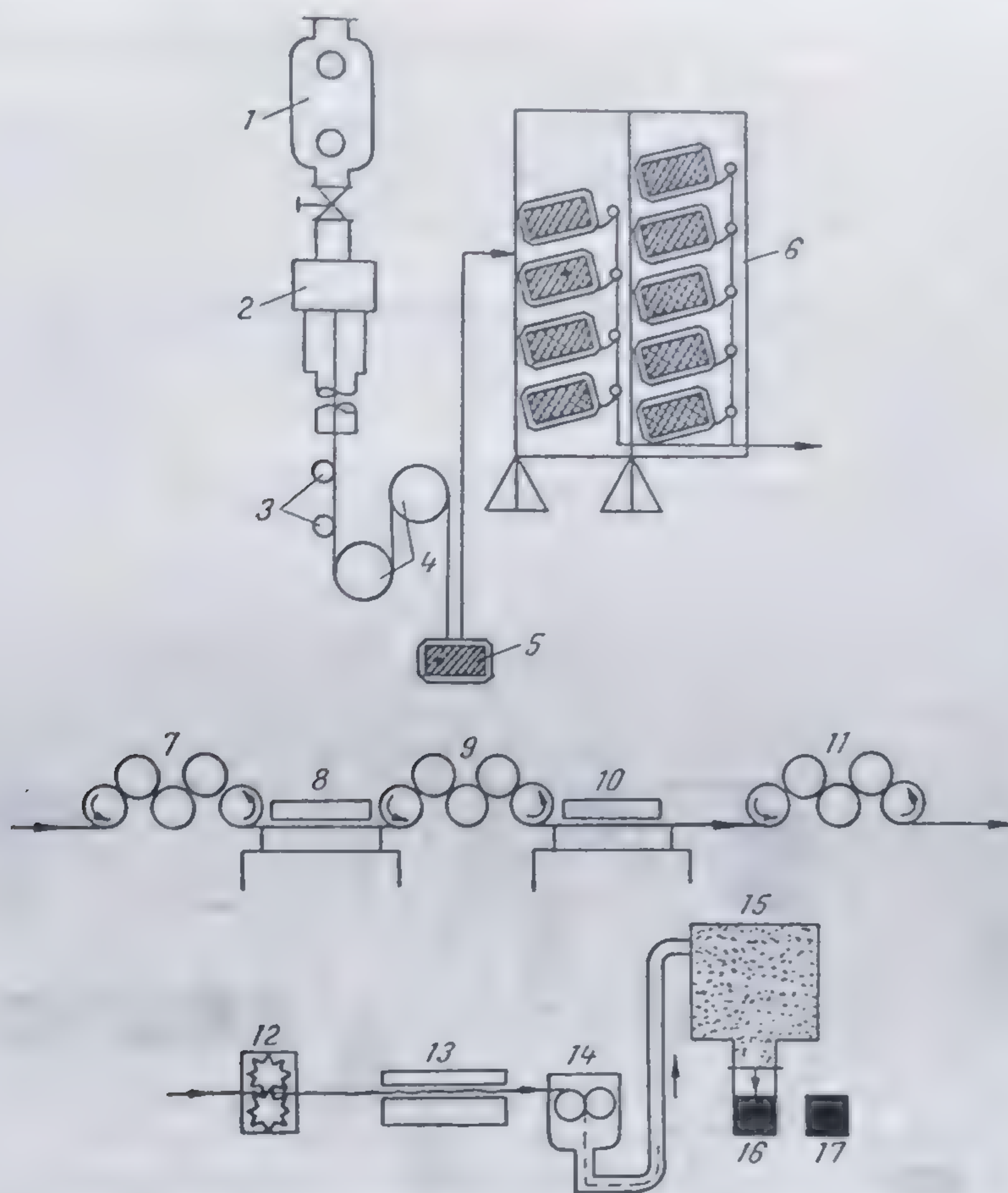


Fig. XXVIII.2. Fluxul tehnologic la fabricarea fibrelor poliesterice :
 1 — buncăr de alimentare; 2 — cap de filare; 3 — role de preparație; 4 — role conducătoare; 5 — bobină de înfășurare; 6 — rastel pentru formarea cablului; 7 — role de alimentare; 8 — dispozitiv de încălzire; 9, 11 — valțuri de etirare; 10 — dispozitiv de încălzire; 12 — dispozitiv de încrețire; 13 — dispozitiv de termofixare; 14 — mașină de tăiat; 15 — cameră de depozitare; 16 — presă; 17 — balot de fibre.

Tehnologia fabricării fibrelor poliesterice cuprinde mai multe operații (fig. XXVIII.2) filarea urmînd în general același principiu și utilizînd aceleași instalații ca și la filarea firelor.

XXVIII.3. Însușirile fibrelor poliesterice și utilizările lor

Proprietățile cele mai importante sînt capacitatea mică de sorbție la umezeală, modul mare de elasticitate și rezistență termică bună (tabelul XXVIII.1).

TABELUL XXVIII.1

Caracteristicile uzuale ale fibrelor poliesterice

Tipul de fibră	Tenacitatea în g/den	Lungimea de rupere, în km	Alungirea la rupere, în %
Fibre filamentare poliesterice:			
— normale	4,5—5,5	41—51	25—15
— tenacitate mărită	6,0—7,2	54—65	12,5—7,5
— tenacitate foarte mare	7,5—8,5	67—76	—
Fibre din polietilentereftalat:			
— din poli-1,4-ciclohexilen-dimetil-tereftalat	3—5,2	24—47	45—18
— Vestan B/MS	2,5—3	23—27	25—34
— Vestan H/M	3—3,5	27—32	13—18

La acestea se adaugă și altă însușire, care, în special pentru textilele finisate, oferă mari avantaje, ca de exemplu, calitatea de a nu pierde dungile făcute cu fierul de călcat (pliseuri).

Dăm în tabelul XXVIII.2 stabilitatea pliseurilor și a dungilor de la fierul de călcat, după umezirea completă.

TABELUL XXVIII.2

Stabilitatea pliseurilor și a dungilor de la fierul de călcat după umezire completă

Fibra poliesterică	Orlon	Lână	Viscoză
85%	85%	20%	5%

Fibrele sînt stabile față de acizi minerali și organici rezistînd suficient de bine și la soluții alcaline. Rezistă foarte bine la acțiunea temperaturilor ridicate și scăzute, avînd cea mai mare rezistență termică dintre toate fibrele. Încălzite la 150 °C timp de 1 000 ore, își pierd 50% din rezistență, pe cînd toate celelalte fibre încălzite, la aceeași temperatură, 70—336 ore, își pierd complet rezistența. Au o rezistență bună față de bacterii și molii și prin aspectul lor (tușeu și încrețire), fibrele se apropie în mare măsură de lână.

Aspectul lor este plăcut și au o foarte mare rezistență la șifonabilitate. Se usucă foarte ușor și nu se contractă, dacă au fost bine fixate. Obiectele confecționate din fibre poliesterice prezintă o foarte bună rezistență la purtare.

Fibrele poliesterice se identifică prin fierbere timp de un minut în acid fosforic. Sînt singurele fibre sintetice care își păstrează forma în aceste condiții, toate celelalte se dizolvă sau se contractă puternic.

Fibra de terilenă poate fi filată, atît în filatura de lână cardată cît și în filatura de lână pieptănată. Pentru cea de a doua se utilizează fibre de

3 și 4 den, cu o lungime de 100 mm. Rezistența fibrei de terilenă este de circa 3 ori mai mare decât a lînii și are aproximativ aceeași alungire. Modulul de elasticitate este pentru întinderea unei fibre de terilenă cu 1% (de 2 ori) mai mare decât cel necesar pentru întinderea unei fibre de lînă.

Secțiunea transversală a fibrei este rotundă, astfel încît se pot obține mai ușor fire uniforme. În apă clocotită, ea se contractă numai cu 1%. Fibra are pe țol 15—20 de încrețituri, care sînt fixate termic.

În timpul prelucrării, fibrele se încarcă puternic cu electricitate statică, fenomen care se combate folosind substanțe antistatice.

La $\varphi = 60\text{—}70\%$ se ușurează prelucrarea, pe cînd o torsiune prea mare a semitortului îngreunează laminarea. Pentru ciorapi și țesături tip tropical ușor, terilena se utilizează în stare curată, iar pentru alte produse, obișnuit, se amestecă cu lînă. Terilena nu se împîslește și, din cauza higroscopicității sale reduse, aburirea nu are nici un efect. Filarea terilenei, în amestec cu lînă, în filatura de lînă cardată, nu dă naștere la nici un fel de greutate. Cu cît procentajul de lînă, în amestec, este mai mare, cu atît sarcina de rupere și alungire scade.

Se folosește ca pînză pentru filtre rezistente la acizi, odgoane, frînghii, pînze de cord pentru navigație, năvoade, cord pentru benzi de transport, furtune și tuburi pentru presiuni, îmbrăcăminte și haine de protecție rezistente la lumină și intemperii, pînze de cearceafuri pentru spitale, prezentînd avantajul de a putea fi sterilizate la temperaturi înalte.

Ca material izolant în industria electrică oferă avantaje deosebite, datorită faptului că prezintă rezistență termică înaltă, rezistență mecanică bună, izolare fonică și electrică, în special în domeniul construcției de mașini grele.

Țesăturile poliesterice impregnate sînt întrebuintate cu mult succes ca izolatori la mașinile electrice, spre deosebire de țesăturile anorganice, adeziunea între mijlocul de impregnare și țesătură este excelentă, chiar la trepidații mecanice puternice și la variații de temperatură.

În prezent se observă o tendință pronunțată de lărgire a sortimentului de fibre poliesterice și producerea de tipuri de fibre speciale. Se produc fibre poliesterice adaptate diferitelor tehnologii de filare — bum-bac, lînă pieptănată și cardată în fire filamentare de mare tenacitate (în special pentru produse tehnice), fire texturate etc. [45].

Proprietățile mecanice ale fibrelor poliesterice și în special rezistența și alungirea la rupere pot fi variate pe scară largă prin modificarea condițiilor de producere și în special a gradului de etirare [46]. Astfel, din același polimer se poate realiza un fir filamentar de înaltă tenacitate cu alungire redusă la rupere și o fibră normală cu rezistență medie și alungire la rupere medie. La fibre se preferă în general din motive tehnologice o rezistență ceva mai redusă și o alungire la rupere ceva mai ridicată [47—51].

Produsele realizate din fibrele poliesterice sînt ușor de întreținut, respectiv ușor de spălat și se usucă repede.

Dezavantajele specifice ale fibrelor poliesterice cît și ale produselor realizate din acestea sînt : încărcarea electrostatică mărită, afinitate mărită pentru ulei și murdărie, dacă nu există tratare specială, la fibrele obișnuite tendință mărită de formare a pilingului.

XXVIII.4. Articole tehnice din fibre poliesterice

Fibrele sintetice se pretează în mod deosebit la realizarea articolelor tehnice industriale. Tipurile de fibre poliesterice obișnuite, folosite pentru articolele de larg consum, respectiv pentru îmbrăcăminte nu au putut fi utilizate pentru realizarea de articole tehnice cu destinație specială [52].

În funcție de caracteristicile pe care trebuie să le îndeplinească un anumit produs tehnic, se caută să se realizeze noi tipuri de fibre cu caracteristici speciale [53]. Pe de altă parte, noile tipuri de fibre realizate, se caută să fie folosite la o gamă tot mai largă de produse tehnice, care sînt satisfăcute de caracteristicile fibrei respective. S-a încercat să se elaboreze o serie de tabele, care să ușureze folosirea noilor tipuri de fibre pentru diverse tipuri de produse tehnice, în funcție de factorii (caracteristicile) pe care trebuie să le îndeplinească atît fibra cît și produsul. A reieșit că stabilirea modului care să permită determinarea unei corelații între caracteristicile fibrei și caracteristicile ce trebuie să le aibă produsul finit sînt destul de greu de efectuat. De aceea, trebuie să se sublinieze în mod deosebit faptul că, la realizarea noului produs tehnic sînt necesare, pe lîngă încercări laborioase de laborator și probe de „pur-tare” multilaterale care să permită o apreciere efectivă și multilaterală tehnico-economică a noului produs tehnic.

XXVIII.4.1. *Caracteristicile fibrelor poliesterice speciale și tipuri de fibre destinate producției de articole tehnice*

La nivelul actual al producției fibrelor poliesterice și al articolelor tehnice, se consideră că fibrele destinate producerii articolelor tehnice trebuie să îndeplinească următoarele caracteristici generale minime :

- sarcina de rupere 6—8 g/den ;
- lungime la rupere 54—72 km ;
- sarcina specifică la tracțiune 75—100 kg/mm² ;
- rezistența relativă în stare umedă 100% ;
- alungire la rupere (climatizat și umed) 8—17% ;
- rezistența relativă în buclă 75—80% ;
- rezistența relativă în nod 50—80% ;

— modul inițial de elasticitate	900—1 400 kg/mm ² ;
— grad de elasticitate la 20% a valorii sarcinii la rupere	96—98% ;
— greutate specifică	1,38 g/cm ³ ;
— adsorbție de umiditate în condiții de climă standard	0,4% ;
— grad de umflare a fibrei :	3% ;
— punct de topire	257 °C ;
— punct de înmuiere	circa 230 °C.

Fibrele destinate produselor tehnice nu trebuie să prezinte fenomene de îmbătrânire, trebuie să aibe o foarte bună rezistență la lumină, la intemperii și la fenomene de putrezire. Trebuie să fie rezistente la acizi minerali diluați și la toate tipurile de acizi organici.

Dintre tipurile de fibre poliesterice produse pentru scopuri tehnice se menționează tipurile Trevira speciale și Terilena.

Tipurile de fibre poliesterice Trevira speciale, inclusiv domeniile de utilizare ale acestora sînt următoarele :

— Tipul A — fir filamentar poliesteric cu contracție redusă, domenii de utilizare : benzi de transport, curele trapezoidale, furtunuri de incendiu, țesături destinate cauciucării și cașerării etc.

— Tipul GPA — fir filamentar cu contracție redusă cu preparație specială care asigură o aderență bună la cauciuc. Domenii de utilizare : benzi de transport, curele trapezoidale, țesături speciale destinate cauciucării, furtunuri cauciucate etc. Avantaje față de tipul anterior, respectiv tipul A : impregnare cu rezorcină, formaldehidă, latex, ceea ce asigură o bună adezivitate față de cauciuc.

— Tipul AP — fir filamentar poliesteric cu contracție redusă, cu încleiere specială, termoplastică, insolubilă în apă, domenii de utilizare, țesături tip rețea etc. Avantaje : la acțiunea temperaturii este posibilă realizarea unei lipiri a firelor chiar la mașina de țesut sau ulterior.

— Tipul N — fir filamentar poliesteric cu contracție normală. Domenii de utilizare : plase de diferite destinații, odgoane și produse destinate industriei navale, curele de siguranță pentru automobile, benzi de fixare și prindere, benzi pentru încărcarea greutăților mari etc.

— Tipul NN — fir filamentar poliesteric cu contracție normală pentru ață de cusut. Firul acesta are o preparație specială cu substanțe de ulei care-i asigură o eficacitate sporită pentru ață de cusut. Tipurile menționate mai sus se produc într-o gamă largă de finețe.

XXVIII.5. Fibra poliesterică Terom

Fibra Terom este una dintre noile realizări ale industriei românești de fibre chimice. Marcă de prestigiu, Terom definește în prezent întreaga producție de fibre și fire poliesterice a uneia dintre cele mai moderne în-

treprinderi cu acest profil din sud-estul Europei, Combinatul de fibre sintetice Iași.

Două mari centre naționale de cercetare, Institutul de cercetări chimice și Institutul de cercetări textile colaborează prin colective permanente cu Grupul de cercetare al Centralei de fibre chimice, pentru îmbunătățirea continuă a calității produselor și introducerea de noi sortimente.

Utilizările diverse, precum și calitățile deosebite ale firului Terom îl situează pe un loc de frunte în industria producătoare și de prelucrare a firelor textile, depășind în unele privințe alte fire chimice, fibrele artificiale și chiar pe cele naturale.

Firul poliesteric românesc se caracterizează printr-un luciu agreabil, aspect uniform al țesăturii, comportare excelentă la purtare, stabilitate dimensională bună, rezistență mare la șifonare și un luciu mătăsos. Firele Terom texturate se folosesc în industria tricotajelor și a țesăturilor elastice cu efecte deosebite prezentând elasticitate, spălare ușoară și uscare rapidă.

XXIX. Rețele de cord din fire chimice

Rețeaua cord constituie armătura de rezistență a carcasei anvelopelor. Condițiile de exploatare specifice anvelopelor, caracterizate prin solicitări multiple (la întindere, comprimare, îndoire, forfecare) combinate și variabile ca amplitudine și frecvență, impun cordului o rezistență specifică mare în condiții statice și dinamice, o rezistență mărită la oboseală în regim termic și o elasticitate corespunzătoare.

În funcție de tipul și destinația anvelopelor, cordul poate fi din fibre artificiale (viscoză, sticlă), fibre sintetice (poliamidice, poliesterice) și de curînd a început utilizarea fibrelor metalice.

XXIX.1. Consumul cordului în industria anvelopelor

Pînă în 1960, cordul din viscoză a ocupat o poziție dominantă în balanța consumului de cord pentru industria de anvelope. După această dată, consumul cordului de viscoză începe să scadă, menținîndu-se pe prim plan numai în Europa, în timp ce în S.U.A. se remarcă creșterea consumului de cord poliamidic, a cordului poliesteric și a altor tipuri de cord (tabelul XXIX.1).

În tabel se prezintă diferențele privind tipurile de fibre folosite pentru cord în diferite țări în anul 1969, precum și previziunile pentru anul 1975 [54]. În privința evoluției consumului de cord în diferite țări, se remarcă anumite tendințe determinate în principal de concepția construc-

TABELUL XXIX.1

Evoluția consumului diferitelor tipuri de cord în diverse țări și continente în 1969 și 1975 [54], în mii t/an

	S.U.A.	Canada	Anglia	Europa	America de Sud	Asia	Total
1969							
Bumbac	—	—	—	—	—	4,5	4,5
Viscoză	45	—	22,5	90	11	13,5	182,0
Naylon	130	38	9	27	45	50	299,0
Poliester	72	7	1	1,3	0,5	2,5	84,5
Sticlă	16	1,3	—	0,5	—	—	17,8
Oțel	0,5	—	9	90	0,5	1	101,0
Total	263,5	46,3	41,5	208,8	57	71,5	688,6
1975							
Viscoză	4,5	—	7	63	7	4,5	86,0
Naylon	124	36	7	25	59	70	321,0
Poliester	158	13	7	25	1	3,5	207,5
Sticlă	41	4,0	0,5	1	0,5	1	48,0
Oțel	54	5	18	160	2	11	250,0
Total	381,5	58	39,5	274	69,5	90	912,5

tivă a anvelopelor, respectiv de tipul acestora (diagonale, radiale sau diagonale-centurate).

Astfel în S.U.A. se utilizează în principal cordul naylon și poliesteric, ponderea acestora în 1969 fiind de 77%, în timp ce consumul cordului viscoză atinge 17% (tabelul XXIX.2). În Europa, consumul cordului vis-

TABELUL XXIX.2

Evoluția consumului diferitelor tipuri de cord în diverse țări și continente în 1965, 1969, 1975 [60], în % *

Țara	Viscoză	Naylon	Poliester	Sticlă	Oțel
S.U.A.					
1965	30	65	5	min.	min.
1969	17	50	27	6	min.
1975	1	32	42	11	14
Europa					
1965	65	25	min.	min.	20
1969	44	13	min.	min.	43
1975	23	9	9	min.	58
Asia					
1965	30	65	min.	—	5
1969	20	75	3	—	2
1975	5	77	4	min.	13

* Observații: fără țări socialiste

coză se menține încă la un nivel ridicat în 1969 (44⁰/o), remarcându-se o pondere însemnată a cordului metalic (43⁰/o), în timp ce cordul naylon se utilizează în proporție de 13⁰/o.

În legătură cu prognoza consumului de cord în 1975, se observă că în S.U.A. cordul poliesteric va ocupa o poziție dominantă (42⁰/o), împreună cu cordul naylon (32⁰/o), remarcându-se o creștere a cordului din oțel și sticlă, care împreună vor atinge 25⁰/o. În Europa, cordul metalic va cunoaște o creștere a consumului în dauna cordului tip viscoză, ponderea primului fiind de 58⁰/o, față de 23⁰/o a cordului viscoză. Consumul de cord poliesteric și poliamidic va fi la un nivel relativ scăzut, atingând împreună 18⁰/o.

XXIX.2. Aspecte tehnice ale utilizării cordului în industria anvelopelor

Utilizarea cordului în diferitele elemente ale anvelopei (carcasă, breker) este strâns legată de evoluția construcției anvelopelor.

La anvelopele diagonale obișnuite, unde cablurile de cord sub formă de pliuri sînt dispuse sub diferite unghiuri de la un talon la altul, se cere o rezistență mare la oboseală a cordului.

La anvelopele radiale, cablurile de cord sînt dispuse perpendicular pe planul de rulare al anvelopelor, rigiditatea anvelopei fiind asigurată de centura de breker care se află sub banda de rulare. Pentru acest tip de anvelope, se cere un modul de elasticitate înalt al cordului, în scopul asigurării unei întinderi minime și o stabilitate perfectă a brekerului. În acest caz un rol mai mic joacă rezistența la oboseală a cordului.

În S.U.A. a fost elaborată în ultimul timp un nou tip de anvelopă care reprezintă o variantă intermediară între tipurile indicate mai sus. Aceste anvelope denumite diagonale centurate au carcasa asemănătoare celei de la anvelope diagonale, dar centura de breker rigidă de sub banda de rulare este similară anvelopelor radiale. Anvelopele diagonale centurate s-au dezvoltat mai mult pentru echiparea inițială a autoturismelor.

Fiecare tip de anvelopă, alături de calități, are neajunsurile sale a căror importanță depinde de condițiile concrete de exploatare. În orice caz, anvelopele radiale și diagonale centurate obțin tot mai multe aprecieri pozitive, fiind superioare cu mult anvelopelor diagonale. După cum s-a arătat, pentru anvelopele radiale și diagonale centurate este necesar cord cu alte caracteristici decît pentru anvelopele diagonale. Pînă în prezent nu s-a putut obține un cord ale cărui proprietăți să satisfacă simultan toate cerințele și paralel cu perfecționarea construcției anvelopelor au fost dezvoltate tipuri diferite de cord.

Principalele elemente care determină poziția în lume a diferitelor tipuri de cord care se folosesc în anvelope sînt arătate în tabelul XXIX.3.

În continuare vor fi prezentate aspectele tehnico-economice ale utilizării diferitelor tipuri de cord.

TABELUL XXIX.3

Principalele elemente comparative ale diferitelor tipuri de cord pentru anvelope

Tipul de cord	Caracteristicile principale	
	pozitive	negative
Viscoza	<ul style="list-style-type: none"> — aderență deosebită cord-cauciuc — impregnare simplă — modul relativ mare — menținerea relativ constantă a caracteristicilor dimensionale ale anvelopelor după rulaj îndelungat — rezistență mare la rupere, la oboseală și la șocuri — rezistență la umiditate 	<ul style="list-style-type: none"> — rezistența la șoc și oboseală relativ mică — rezistență la frecare mică — rezistență mică la umiditate — modul scăzut — variația relativ mare a caracteristicilor dimensionale ale anvelopelor după rulaj îndelungat
Poliamicidic	<ul style="list-style-type: none"> — aderență bună cord-cauciuc — alungire mică 	<ul style="list-style-type: none"> — tendință de deformare remenentă (flat spot) — aderență cord-cauciuc slabă și dificultăți la impregnare
Poliesteric	<ul style="list-style-type: none"> — rezistență la rupere — modul relativ înalt — contracție mică la vulcanizare — rezistență la umiditate — rezistență mare — alungire minimă — rezistență la temperaturi înalte 	<ul style="list-style-type: none"> — formarea de căldură la sarcini dinamice mai mari decât la cord viscoză și poliamicidic — rezistență mică la frecare — dificultăți la aderență cord-cauciuc
Sticla	<ul style="list-style-type: none"> — modul înalt — confortul călătoriei — formare minimă de căldură — modul înalt — rezistență mare față de secțiunea transversală mică 	<ul style="list-style-type: none"> — rezistență la oboseală mică — rezistență la oboseală mică — necesită prelucrarea specială a suprafeței
Oțel	<ul style="list-style-type: none"> — bună conductibilitate termică 	<ul style="list-style-type: none"> — dificultatea prelucrării — insuficient confort al călătoriei — zgomot la rulajul anvelopelor

XXIX.3. Cordul din viscoză

Rezistența cordului viscoză a crescut mereu prin trecerea succesivă de la cordul viscoză standard la tipul ameliorat, apoi la tipurile Super 1, Super 2 și Super 3 așa cum s-a arătat anterior. Aceste îmbunătățiri împreună cu celelalte avantaje menționate, determină consumarea în continuare a cordului viscoză în unele categorii de anvelope, în special, în Europa unde nivelul de consum a fost de 44% în 1969.

Cercetările pentru îmbunătățirea cordului Super 2 și Super 3, continuă în direcția creșterii rezistenței la oboseală, aderenței cord cauciuc și rezistenței la rupere, a creșterii modulului. A fost obținut cordul de viscoză din fibre cu modul ridicat și foarte ridicat (HM și EHM), care datorită stabilității dimensionale pare a fi indicat pentru construcția anvelopelor radiale [56].

Recent firma Du Pont a realizat „Fibra B” care posedă o rezistență și stabilitate dimensională cu mult superioare față de restul fibrelor disponibile [54].

Fibra B are o rezistență la temperatură și oboseală excelentă, iar rezistența la uzură a anvelopelor cu centura din fibre B este egală cu a anvelopelor cu centură din sîrmă sau sticlă. Ea poate fi utilizată în carcasa anvelopelor convenționale care necesită performanțe superioare la temperaturi ridicate.

Du Pont consideră că 0,45 kg din fibra B va avea același efect cu 1,8 kg de cord oțel, fără scăderea duratei rulajului și durabilității. Cordul viscoză se utilizează în prezent în următoarele elemente :

- carcasa și brekerul unor categorii de anvelope convenționale ;
- carcasa și centura anvelopelor radiale turism ;
- carcasa anvelopelor radiale camion și autobuz.

Prezintă interes părerea specialiștilor de la Goodyear că anvelopele radiale viscoză-viscoză sînt cu 25% mai slabe față de cele poliester-sticlă, în ce privește uzura benzii de rulare, de asemenea rezistența la șoc a acestor anvelope este inferioară [57].

XXIX.4. Cordul poliamidic

După anul 1960, cordul poliamidic a cunoscut o creștere continuă a consumului în dauna cordului din viscoză, astfel că în 1966 el reprezenta o pondere de 56% în S.U.A. și Japonia și 25% în Europa [55].

Deși după 1966 ponderea cordului naylon în consumul de cord cunoaște o oarecare scădere datorită introducerii cordului poliester și metalic, în privința volumului producției el se situează pe primul loc în 1969 și prognoza pentru 1975 prevede menținerea acestei situații (tabelul XXIX.1).

Cordul poliamidic se caracterizează prin rezistență la oboseală, la șoc, la căldură, la umiditate, calități care determină utilizarea lor în producția anvelopelor diagonale. Sînt cunoscute atît tipuri de cord poliamidic 66, cît și naylon 6. Fibra poliamidică 66 necesită rezistență bună la temperaturi mai ridicate, iar fibra 6 necesită o prelucrare mai atentă la termotirare și vulcanizare. Proprietățile negative ale firelor poliamidice în comparație cu cele de viscoză și poliesterice sînt deformările remanente sub influența sarcinii statice (aplatizare). Ca rezultat al cercetărilor au fost obținute fibre poliamidice cu denumirea de „non-flat spotting”. Un neajuns al cordului poliamidic mai este modulul scăzut care provoacă o oarecare instabilitate dimensională a anvelopelor.

XXIX.5. Cordul poliesteric

În ultimii ani se observă o dezvoltare rapidă a producției de fibre poliesterice care se întrebuintează în fabricarea anvelopelor. Actualmente 55% din anvelopele de turism din S.U.A. sînt confecționate cu carcasa din poliester, 30% cu naylon și 15% cu viscoză [58].

Față de cordul naylon, avantajele utilizării cordului poliesteric constau în rezistența foarte mare la șoc, la viteze foarte mari, uniformitate dimensională, rezistențe la uzură, zgomot redus în timpul rulajului.

Legat de utilizarea cordului poliesteric pentru anvelope există problema folosirii unor adezivi corespunzători. Se cercetează modificarea fibrei pentru a fi utilizate cu un sistem adeziv într-o singură fază, mai economic. Pierderea adeziunii în utilizări la temperaturi ridicate contribuie la performanțe mai scăzute ale cordului poliesteric, în comparație cu cel din naylon. Acest fapt se datorește aminelor din compoziția de cauciuc, atît din reziduurile acceleratorilor sulfonamidici cît și din cauciucul natural.

Pentru menținerea stabilității cordului la temperatura de prelucrare s-au încercat aditivi ce inhibă hidroliza și atacul nucleofilic. Acest aditiv se introduce și în amestecul de cauciuc pentru gumare.

Pe linia perfecționării cordului poliesteric au fost dezvoltate noi fibre pentru anvelope. Astfel tipul 790 poate fi impregnat și tratat la cald asemănător cu naylonul și viscoza, utilizînd dispersii pe bază de latex cu rășini rezorcină-formaldehidă. De asemenea s-a obținut cordul poliesteric „macrofilamentar”.

Filamentele cu număr mare în denier, obținute inițial de ICI au fost îmbunătățite din punct de vedere al caracteristicilor, ceea ce le va asigura un preț competitiv, în plus macrofilamentele se prelucrează mai ușor pe utilajele existente.

Îmbunătățirile aduse cordului poliesteric sînt arătate în tabelul XXIX.4.

TABELUL XXIX.4

Îmbunătățirile cordului poliesteric

	1962	1966	1975
Rezistența	100	120	130
Aderența	100	100	105
Rezistența la oboseală a cordului și durabilitatea anvelopei	100	100	105
Stabilitatea	100	115	120
Masa moleculară	100	115	130
Carboxil*	100	50	50

* Valori scăzute mai bune, în toate celelalte cazuri valori ridicate mai bune.

Acestea demonstrează că în viitor, cordul poliesteric are reale posibilități de a deveni un partener egal al cordului din viscoză și poliamidic.

XXIX.6. Cordul cu fibre de sticlă

Flexibilitatea redusă a fibrelor de sticlă a împiedicat folosirea acestora în cazul anvelopelor convenționale. Dezvoltarea construcției anvelopelor radiale, caracterizate prin centura lor mai puțin flexibilă a readus fibra de sticlă în atenția constructorilor de anvelope. Cordul cu fibre de sticlă s-a dezvoltat și aplicat în S.U.A. în centurile anvelopelor cu carcasa radială și diagonală, cea mai bună combinație fiind cea cu cord poliesteric în carcasă introdusă de firma Goodyear.

Consumul cordului de sticlă s-a mărit considerabil, de la 2,7 mii tone în 1968 la aproximativ 22,6 mii tone în 1970.

Previziunile companiei Owens-Corning arată că în 5 ani consumul cordului din fibre de sticlă s-a dublat, după cum se poate vedea din datele următoare :

Livrările industriale de cord de anvelope din fibre de sticlă (mii t/an).

1971	1972	1973	1974	1975
31	35	39	46	52

În tabelul XXIX.5 se prezintă estimările pe anul 1971 ale marketingului de anvelope de turism centurate, din care reiese procentul celor cu centura din fibre de sticlă.

TABELUL XXIX.5

Piața de desfacere a anvelopelor de turism, în 1971

	Total mil.	Cu centură din sticlă	
		mil.	% din total
Echipare originală	49	36,7	75
Înlocuire	143	85,8	60
Total	192	122,5	63,5

Caracteristicile cordului de sticlă pentru centura anvelopelor comparativ cu alte tipuri de cord sînt arătate în tabelul XXIX.6.

TABELUL XXIX.6

Caracteristicile cordului de centură

Proprietăți	Viscoză	Sîrmă de oțel trefilat	Fibră de sticlă	Fibră B Du Pont	Sistem de cord nou OCF
Tenacitate (CPD)	3,8	3,4	9,2	10,2	12,2
Alungire	15,0	1,7	3,7	4,2	4,0
Modul (GDP)	50,0	200	260	340	303
Greutate specifică	1,5	7,8	2,54	1,44	2,49
Rezistență la temperatură	slabă	f. bună	f. bună	bună	f. bună
Oboseala la compresie	f. bună	bună	slabă	—	bună

Cordul de sticlă și cel de oțel prezintă proprietăți excelente pentru centurarea anvelopelor, iar selecția dintre cele două va fi dictată în final de criteriul economic.

În tabelul XXIX.7 se prezintă una din analizele economice ale firmei Owens-Corning bazate pe prețurile egale de prelucrare (țesere calandrare și tăiere în diagonal) pentru cordul din sticlă, din viscoză și cel din poliester.

TABELUL XXIX.7

Evoluția prețului diferitelor tipuri de cord, în dolar/kg [56]

	Viscoză	Poliester	Sticlă
1960	1,04	3,33	—
1965	1,06	2,77	—
1967	1,06	2,43	2,15
1970	1,06	1,76	1,82
1975	1,14	1,32	1,10

Lucrările de perfecționare a cordului de sticlă sînt îndreptate în direcția elaborării unor compoziții noi de sticlă, a reducerii costurilor de producție a cordului tratat cu adeziv, îmbunătățirea procedeelor de aplicare a adezivului pe fibră.

XXIX.7. Cordul de oțel

Ideea folosirii cordului metalic ca armătură de rezistență a anvelopelor este veche, primele anvelope realizate de Michelin datînd din 1936.

Pentru cordul metalic trebuie utilizate oțeluri aliate de bună calitate cu următoarele elemente de aliere în compoziție [59] :

— carbon	0,67—0,72‰ ;
— mangan	0,45—0,60‰ ;
— siliciu	max. 0,25‰ ;
— fosfor	max. 0,25‰ ;
— sulf	max. 0,25‰.
— cupru și crom	urme.

Pentru asigurarea unei bune adeziuni metal-cauciuc, firele metalice se acoperă electrolitic cu un strat subțire de alamă (în compoziție 70‰ cupru și 30‰ zinc) [59].

Utilizarea cordului metalic folosit în general la construcția anvelopelor radiale, turism și camion impune unele modificări specifice ale tehnologiei. Rolele cu cablurile metalice trebuie păstrate în ambalaje ermetic închise, în încăperi special climatizate. Ele sînt apoi desfășurate sub tensiune constantă, cablurile trecînd apoi prin niște piepteni de distanțare și gumate pe calandru la grosimea dorită.

Pliurile sînt tăiate pe mașini diagonale speciale, iar confecția anvelopelor se realizează de asemenea pe tobe speciale.

Cordul metalic se utilizează pe scară largă în Europa unde s-au consumat 100 000 tone în 1969, în timp ce în S.U.A. aplicația lui s-a restrîns doar la anvelope speciale destinate pentru mine și cariere de piatră, consumul fiind de 1 000 t în 1969. Acest fapt s-a datorat lipsei sursei interne de cord metalic în S.U.A. și prețului ridicat al produsului din import [57].

În Europa, cordul metalic se utilizează pentru anvelope radiale în următoarele variante :

- carcasă din cord textil (viscoză), centura metalică ;
- carcasă și centura din cord metalic (anvelope „all-steel“).

Aceste variante pot fi întîlnite atît la anvelope camion, cît și la anvelope turism.

Prima variantă este practică de PIRELLI pentru anvelope camion și turism, de asemenea în U.R.S.S., pentru anvelope camion. Varianta

„all-steel“, se întâlnește la MICHELIN pentru anvelope camion și turism și Dunlop pentru anvelope camion.

Avantajele principale ale anvelopelor din oțel sînt rezistența la uzură sporită, siguranță în circulație (aderență bună pe șosele umede), rezistență la oboseală mai bună.

În S.U.A. cordul de oțel trefilat se utilizează de 3 din cei 4 mari producători. Goodyear produce anvelopa „Polysteel“ diagonală centurată cu carcasa din poliester și centura din cord metalic, precum și anvelopa din serie 60 de construcție radială numită „Unisteel“ cu un singur pli de oțel în carcasă și două centuri de oțel [60]. De asemenea, firma Goodyear a lansat anvelopa „Nylonsteel“ cu cord naylon în carcasă și centura de oțel pentru vehicule grele (screpere, mașini destinate carierelor de piatră etc.) [57].

Firestone produce la Decatur, Illinois anvelope diagonal-centurate „Steel Belt 60“ cu carcasă din cord poliesteric și două centuri din cord de oțel [55].

Firma Goodrich a încercat să plaseze anvelope turism radiale „Radial L.L.S.“ cu două pliuri din viscoză și două centuri de oțel [55]. Specialiștii firmei Goodrich susțin că, fără discuție, cordul metalic este cel mai bun pentru centură și îl vor folosi cînd necesitățile legate de viteză și siguranță îi vor forța.

Trefilarea barei de oțel în sîrmă fină este un procedeu scump. Cu cît trefilarea este mai avansată, cu atît prețul revine mai scump pentru a obține o finete cît mai bună a firului de sîrmă.

Majoritatea sîrmei de oțel utilizată în industria de anvelope în prezent are un diametru de 0,023 mm, dar se consideră că nu este suficient de fină pentru centurile anvelopei de turism. Trefilarea avansată poate ajunge pînă la limita de 0,015 mm, limita economică a prețului.

Apare evident necesitatea introducerii unor procese de prelucrare mai avantajoase din punct de vedere economic și în această direcție sînt deja cîteva indicații.

De asemenea și-au anunțat noi procedee de realizare a fibrelor fine de sîrmă firmele Midland-Ross-S.U.A., Glanzstoff (R. F. Germania) și Kobe Steel Japonia.

În prezent, cea mai importantă dintre noile metode de producere a cordului de oțel utilizat ca material de rezistență al carcasei și centurii anvelopelor pare a fi cea realizată de Monsanto pentru producerea prin filare din topitură a firelor ultrasubțiri.

Cordul obținut din aceste fibre este mai fin și mai subțire și în consecință, este mai flexibil decît cel obținut prin trefilarea tije de oțel, poate fi prelucrat pe aceleași utilaje, respectiv pe aceleași mașini de tăiat în diagonal, ca și fibrele textile organice. De asemenea, se pare că există posibilitatea ca anvelopele realizate din fibre de oțel filate din topitură, la fel ca cele pe bază de cord, din fibre de sticlă, să poată fi vulcanizate în matrițe obișnuite, deci nu necesită matrițe speciale.

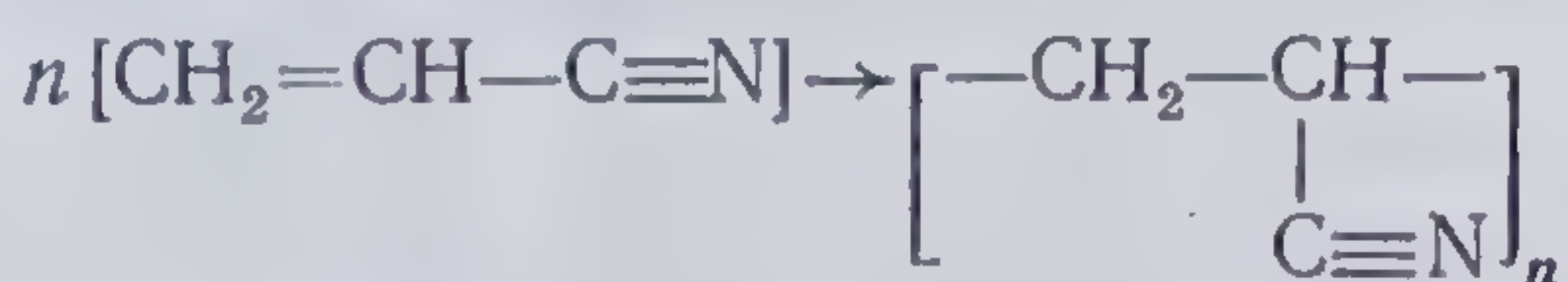
Un aspect negativ al cordului trefilat din topitură este rezistența la rupere mai mică comparativ cu cea obținută prin trefilarea tijei de oțel, dar această caracteristică se poate ameliora prin aliere. Noua tehnică de producere a cordului de oțel va intra în producția de serie după 1975.

XXX. Fibre sintetice carbocatene

XXX.1. Fibre acrilice

Fibra acrilică a devenit de câțiva ani o fibră la fel de bine apreciată atât de cei care o prelucreează cât și de consumatori, datorită proprietăților ei deosebite, cum sînt: greutatea mică rezultînd dintr-o densitate redusă, tușeul moale, o bună reziliență, proprietăți termoreologice care permit să se obțină un efect de voluminozitate prin găsirea unui potențial de contracție, o vopsire în nuanțe strălucitoare și rezistente, ușurință la întreținere etc. [61].

Consumul actual de fibră acrilică o clasează pe aceasta printre cei trei „uriași” ai pieții mondiale de fibre sintetice, alături de poliamide și poliesteri. Polimerii acrilici pentru fibre sînt în general acei care cuprind un minimum de 85% acrilonitril în compoziția polimerului și formează o clasă specială din grupa polimerilor vinilici, care au o catenă carbon-carbon. Această clasă specifică de polimeri se formează prin polimerizarea prin adiție a monomerilor nesaturați etilenici. Polimerizarea acrilonitrilului decurge după reacția generală:



Acrilonitrilul se mai utilizează la sinteza cauciucurilor rezistente la uleiuri, la compoziții de presare și la intermediari chimici, fiind destinat în principal la fabricarea polimerilor acrilici pentru fibre.

Pînă în anul 1960 acrilonitrilul era obținut prin adiția directă a acidului cianhidric la acetilenă. În prezent, aproape tot acrilonitrilul se fabrică din propilenă prin procedeul Sohio sau prin procedee similare. El se polimerizează pentru a forma homopolimerul sau se copolimerizează cu unul sau mai muți monomeri etilenici nesaturați pentru a forma polimeri pentru fibre. Prima fibră poliacrilonitrilică industrială, fibra acrilică Orlon (tip 41 și 8) s-a filat utilizînd homopolimerul, mai mult pe aceeași bază și compoziție s-au dezvoltat în Europa diferite tipuri de fibre acrilice. Totuși pentru îmbunătățirea vopsirii fibrelor, s-a îndreptat atenția cercetătorilor spre utilizarea copolimerilor.

XXX.1.1. Comonomeri utilizați cu acrilonitril

Numărul de comonomeri copolimerizabili cu acrilonitrilul cuprinși în patente este foarte mare. La copolimerizarea unuia sau mai multor monomeri vinilici (sau vinilidenici) cu acrilonitrilul, compoziția copolimerului este influențată nu numai de raportul molar al monomerilor utilizați, dar chiar de reactivitatea lor relativă față de acrilonitril. După cum a arătat Alfrey și Prince [62] fiecare monomer poate fi definit prin doi parametri în legătură cu tendința lui de copolimerizare. O constantă Q în legătură cu rezonanța monomerului și o valoare e corelată cu grupa de substituent donatoare de electroni sau acceptoare de electroni, la dubla legătură. Raportul de reactivitate a acrilonitrilului și a comonomerului sînt definite astfel :

$$r_1 = [Q_1/Q_2]e^{-e_1[e_1-e_2]} \text{ și } r_2 = [Q_2/Q_1]e^{-e_2[e_2-e_1]}.$$

Rezultă prin multiplicare :

$$r_1 r_2 = e^{-(e_1-e_2)^2}.$$

Valorile Q și e pentru acrilonitril sînt de circa 0,6 și 1,2, indicînd că monomerul este foarte activ și grupa $-\text{CN}$ este un puternic acceptor de electroni. Raportul de reactivitate a acrilonitrilului cu cîțiva comonomeri la 60 °C este dat în tabelul XXX.1.

TABELUL XXX.1

Raportul de reactivitate a acrilonitrilului (M_1) cu comonomerii (M_2)

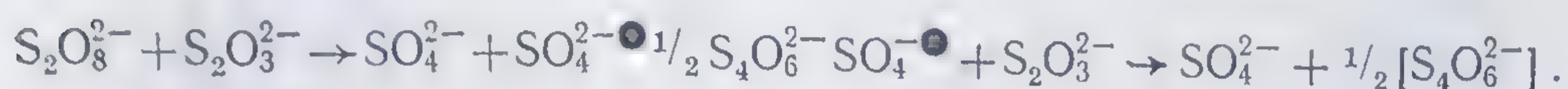
M_2	r_1	r_2
Clorură de alil	$3,0 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,01$
Acetat de vinil	$4,05 \pm 0,3$	$0,61 \pm 0,13$
Formiat de vinil	$3,0 \pm 0,05$	$0,04 \pm 0,005$
Clorură de vinil	$3,28 \pm 0,06$	$0,02 \pm 0,02$
Viniletileter	5	0
Metilacrilat	$0,67 \pm 0,01$	$1,26 \pm 0,1$
Metilmetacrilat	$0,15 \pm 0,07$	$1,2 \pm 0,14$

La alegerea comonomerilor pentru copolimerizarea cu acrilonitril în fabricarea fibrelor acrilonitrilice sînt de preferat de exemplu : acetatul de vinil, 2-vinil-piridină și acrilatul de metil care se utilizează practic în industrie.

XXX.1.2. Polimerizarea

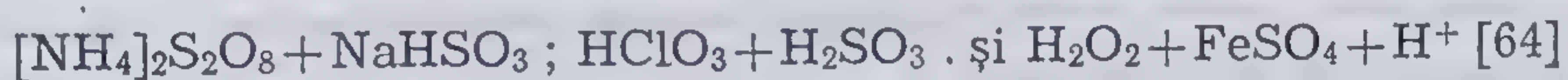
Ca și alți monomeri vinilici, acrilonitrilul poate fi polimerizat sau copolimerizat cu inițiatori radicali liberi, care se formează probabil ca intermediari în anumite reacții de oxido-reducere sau de descompunere.

De exemplu, la oxidarea ionilor tiosulfat cu ioni persulfat, are loc următoarea reacție :



Acești radicali inițiatori aparenti se leagă și activează monomerul care se adăunează la unitățile monomere următoare pentru a forma un polimer liniar care probabil reține totuși restul de radicali de inițiere în grupa sa terminală. În anumite metode de polimerizare, poate avea loc ramificarea, totuși aceasta trebuie evitată în cazul preparării polimerilor filabili.

Deși acrilonitrilul poate polimeriza sau copolimeriza în masă, cu inițiatori ca azocompuși, cum ar fi azo-2,2'-diizobutironitril, peroxid de benzoil, radiații ultraviolete sau gama, controlul polimerizării în masă este foarte greu de efectuat, datorită reactivității mari și a căldurii de polimerizare ridicată. Lichidele neapoase, ca benzenul, în care monomerul este solubil și polimerul insolubil, ar putea fi utilizate ca medii de polimerizare, dar nu și-au găsit aplicație practică. Polimerizarea în mediu apos, fie în soluție sau dispersie, este metoda preferată tehnologic pentru prepararea polimerilor acrilici filabili, deoarece monomerul este solubil în apă, iar polimerul este complet insolubil. Polimerizarea în emulsie, în care se utilizează agenți tensioactivi pentru a dispersa monomerul în fază apoasă, poate fi și ea utilizată [63]. Pentru polimerizarea în mediu apos este practic și convenabil să se utilizeze ca inițiatori substanțe care sînt solubile în apă și care formează repede produse de reacție ușor de eliminat. Combinațiunile de oxido-reducere „redox” după principiul de reducere-activare descoperit în 1940 în Anglia, care pot fi utilizate sînt următoarele :



Polimerizarea în care se utilizează acești inițiatori este inhibată de oxigen, de aceea se elimină aerul folosind un gaz inert, cum ar fi azotul. Polimerizarea și copolimerizarea acrilonitrilului este optimă în intervalul pH-ului 2—5, depinzînd de sistemul redox utilizat și de comonomerul folosit în reacție. Deși se poate utiliza polimerizarea discontinuă în care toți reactanții sînt amestecați simultan și lăsați să reacționeze un anumit timp, este preferabil să se aplice industrial polimerizarea continuă (fig. XXX.1) în care reactanții sînt dozați într-un reactor cu agitator de capacitate adecvată pentru introducerea și evacuarea simultană a unei cantități egale de produse de reacție.

Practic se ilustrează cu următorul exemplu : într-un reactor cu agitare continuă avînd un volum util de 1 600 ml, materialele indicate în tabelul XXX.2 se dozează simultan pentru a da o materie primă cu 16% monomer față de materia totală. Reactorul este termostatat la 52 °C și se menține un strat de azot deasupra reactanților. Conversia monomerului în polimer este de 67%. Precipitatul se scoate cu o viteză de 1 602,5 g/h,

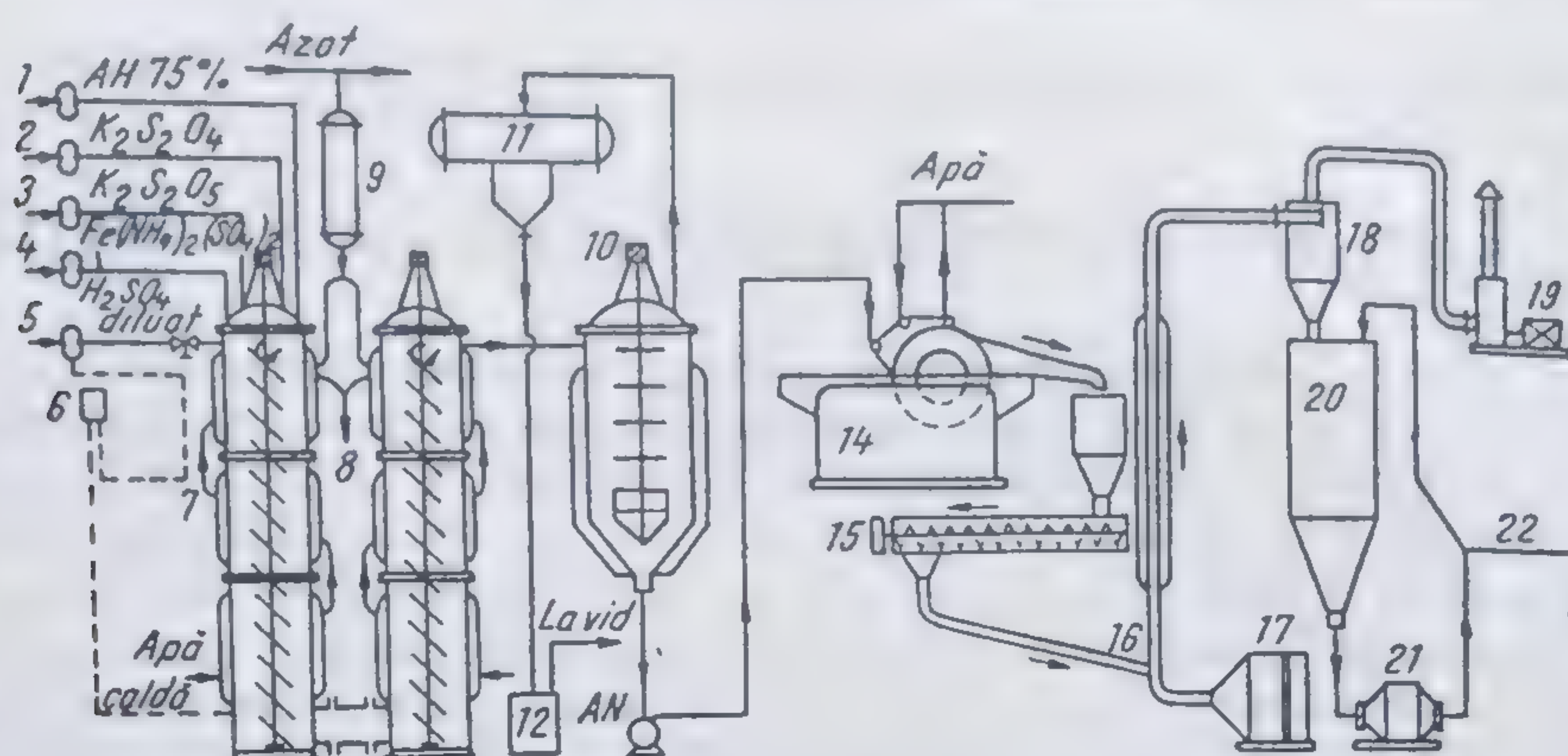


Fig. XXIX.1. Polimerizarea continuă a acrilonitrilului.

1-5 — pompe; 6 — pH-metru; 7-8 — coloane de polimerizare; 9 — refrigerent; 10 — evaporator; 11 — condensator; 12 — vas de condensare pentru monomer nereacționat; 13 — pompă; 14 — filtru rotativ sub vid; 15 — transportor elicoidal; 16 — conducte pentru aspirație pneumatică; 17 și 18 — ciclon; 19-20 — siloz; 21 — suflantă; 22 — transport pneumatic.

se filtrează și copolimerul se spală cu apă pînă este liber de săruri, acid și monomer rezidual. Polimerul este centrifugat pentru a elimina apa și apoi se sfarmă și se usucă cu aer cald la 60 °C apoi se pulverizează pentru a ușura dizolvarea.

TABELUL XXX.2

Materialele utilizate la polimerizarea acrilonitrilului filabil

Reactanți	Viteza de dozare, g/oră
94% acrilonitril, 6% acrilat de metil	400
0,25% soluție apoasă de persulfat de potasiu	600
0,50% soluție apoasă de metabisulfid de potasiu	600
soluție 2 normal de acid sulfuric	2,5

Monomerii nereacționați se recuperează din filtratul copolimerului, mai întii prin aducerea soluției apoase la pH — 8 pentru a opri continuarea polimerizării, și apoi se distilă pentru a obține amestecuri binare sau ternare de monomeri și apă, care fierb relativ jos.

XXX.2. Formarea fibrelor poliacrilonitrilice

Polimerizarea frecvent folosită pentru acrilonitril are loc în emulsia apoasă, utilizînd un sistem redox, și obținîndu-se o pulbere care se filtrează, se spală și se usucă și apoi se trece la dizolvare [65].

S-a studiat mult polimerizarea într-un solvent, cu filare directă fără separarea polimerului, folosindu-se ca solvent dimetilformamidă, dimetil-

sulfoxid, carbonat de etilenă și soluții concentrate de clorură de zinc în apă. În general în industrie se aplică metoda separării polimerului și dizolvarea sa ulterioară în vederea filării din dimetilformamidă, dimetilsulfoxid, carbonat de etilenă sau din solvenți anorganici (acid azotic, rodanuri, clorură de zinc). Procedul polymerizării în soluție și a filării directe este în curs de dezvoltare. Practic nu se filează soluții de poliacrilonitril, ci comonomeri binari sau ternari care conțin acid metacrilic, acrilat de metil, vinilpiridină, acetat de vinil, acid itaconic, α -metilstiren etc.

Filarea fibrelor poliacrilonitrilice se poate realiza prin metoda umedă sau prin metoda uscată, soluțiile din dimetilformamidă, putând fi filate prin ambele procedee. Cu toți ceilalți solvenți, se filează numai prin procedeul umed. În majoritatea cazurilor soluțiile în dimetilformamidă se filează prin procedeul uscat. Astfel se obțin cele mai cunoscute fibre poliacrilonitrilice, ca de exemplu Orlon și Dralon; fibra Dralon putându-se fila prin ambele metode [64, 65].

Fibrele obținute din dimetilformamidă prin procedeul uscat se caracterizează prin voluminozitate și capacitate de revenire foarte bună, și tușeu plăcut. Fibre de calitate superioară cu finețea de 1,8—8 den se produc în mod curent prin procedee de filare umedă; iar fibrele cu titru mai mare decât 8 den se filează exclusiv prin procedeul umed. În consecință în funcție de domeniile de utilizare și procedeele care se aplică fibrelor se filează fie prin procedeul uscat, fie prin procedeul, umed.

Deși prin copolimerizare afinitatea tinctorială se îmbunătățește considerabil, nu se depășește în general procentul de 15% comonomer, căci se înrăutățesc stabilitatea dimensională și capacitatea de revenire elastică.

În cazul în care conținutul de acrilonitril scade sub 85%, fibrele poartă denumirea de fibre modacrilice sau fibre acrilice modificate.

Pentru a asigura filarea fără dificultăți, prima condiție constă în filtrarea și desaerarea riguroasă a soluției, care poate să conțină 15—30% polimer. Din momentul dizolvării și până la filare, soluția trebuie depozitată o anumită perioadă de timp și menținută la o temperatură prescrisă, viscozitatea soluției fiind de ordinul a 200 P.

La mașinile de filat moderne, cu filiere care au 20 000 orificii, capacitatea de producție este de 300—400 kg/24 h pentru fiecare duză. Extruderea se poate face atât orizontal cât și vertical, iar etirarea se face în general în 2 trepte, solventul se îndepărtează în băi succesive, ultima baie servind totodată pentru avivarea cablului.

Prin circulația în contracurent apa se încarcă progresiv cu solvent, astfel că concentrația băii de coagulare este de 10—40% solvent.

Temperatura băii variază mult în funcție de tehnologia aplicată și anume de la temperatura ambiantă (20—22 °C) până la 95 °C. Temperaturile băilor de etirare se mențin foarte aproape de 100°, iar cablul avivat este trecut apoi într-un uscător cu cilindri.

Pentru obținerea de fibre cu contracție redusă, se procedează la încrețire prin comprimare, uscare, fixare și contracție. Cablul este tăiat la

lungimea prescrisă, fibrele sînt afîinate pneumatic și apoi presate sub formă de baloturi. Pentru obținerea de fibre cu contracție ridicată, se procedează la o etirare suplimentară la cald după uscare, se încrețește prin comprimare și se trece imediat la tăiere.

La mașinile de filare uscată cu DMF se ating viteze mari prin încălzirea gazelor care provoacă evaporarea solventului la 330—350 °C și folosirea de filiere inelare cu circulația gazelor prin orificiul central. Pentru debitul aerului de 120 m³/h/filieră și încărcarea cu 340 g/m³ DMF curgera rămîne laminară. Gazul se răcește în contact cu filiera cu 30—50 °C și la partea inferioară a nișei de filare ajunge la 160 °C. DMF antrenată de curentul de aer este recuperată. Conținutul final de DMF este de 1—2 g/m³, iar gazele sînt reîncălzite și refolosite pentru formarea filamentelor prin evaporarea solventului, la extruderea soluției prin orificiile filierei.

Firele care provin de la mai multe filiere sînt reunite sub formă de cablu și colectate într-o cană care se rotește încet. Pentru dimensiuni mari ale cunii, de aproximativ 2,5 m³, rotirea este numai intermitentă. Cănille sînt prevăzute cu un sistem automat de schimbare, pentru a se menține o greutate constantă de cablu în fiecare cană. Viteza de filare variază între 250 m/min pentru filamente de 5—6 den și 350 m/min pentru filamente de 1,5 den. Cănille sînt transportate la un rastel și cablurile sînt etirate pe laminoare cu cinci sau șapte cilindri.

În vederea etirării, cablul trece printr-o baie care conține o soluție diluată de DMF, încălzită la 95—98 °C. Băile sînt intercalate între două mașini de etirat și operația are loc în două faze. După etirare se aplică aceeași prelucrare atît la cablurile filate prin procedeul umed cît și uscat.

După etirare cablul mai conține cîteva procente de solvent și trebuie spălat, ceea ce se realizează pe o mașină de spălat cu trei etaje. Între două băi, (în total 6) cablul este stors. Ultima baie este folosită ca baie de avivare. Urmează uscarea cablului pe o mașină cu 10—40 cilindri, încălziți cu abur sau cu apă caldă. Dacă cablul se prelucrează în fibre cu contracție ridicată, toți cilindri au aceeași viteză periferică. Pentru fibre cu contracția redusă viteza cilindrilor se reduce progresiv, pe baza unei curbe de contracție stabilită experimental.

Pentru obținerea de fibre cu contracție foarte ridicată, cablul este supus unei etirări suplimentare la cald pe un sistem de șapte sau opt cilindri și trecere printr-un canal unde vine în contact cu abur. Supraîncălzirea aburului uscat pînă la 230 °C se poate face electric. Ecluze montate la intrarea și la ieșirea cablului evită pierderi prea mari de abur. În continuare, cablul este texturat într-o mașină de încrețit prin comprimare. Lățimea camerei corespunde cu 25 mm pentru fiecare 100 000 den.

Ultima operație este postfixarea, în urma căreia contracția cablului devine aproape nulă. Lungimea mașinilor de fixat sau a uscătoarelor cu bandă se reduce mult prin introducerea cablului într-o instalație în formă de J cu posibilitatea de pătrundere a aerului. La partea superioară cablul

este uscat, la mijloc fixat și decontractat, iar la partea inferioară răcit. Pentru o producție de 10—20 tone/zi înălțimea instalației de fixare se reduce la 4 m. Cablul fixat este trecut prin convertere pentru transformare în pale sau tăiat cu mașini sistem „Gru-Gru“.

Pentru nici o altă fibră nu există posibilități atât de variate de fabricare și de tratare ca pentru fibrele poliacrilonitrilice. La aceasta se mai adaugă ca un element principal numărul extrem de mare de copolimeri filabili, care diferă prin constituția monomerilor și proporția lor. Pe lângă numeroasele tipuri de fibre poliacrilonitrilice, care se deosebesc prin finețe, lungime, capacitate de contracție și formă de livrare, există în cadrul acestei grupe fibre care diferă prin constituția lor și deci prin unele din proprietățile lor de bază, ca de exemplu afinitatea lor pentru coloranți sau rezistența față de anumiți agenți agresivi, fibre care corespund în mod special anumitor domenii de utilizare.

XXX.3. Structura fibrelor poliacrilonitrilice poroase

La filarea fibrelor din soluții concentrate de polimeri, numărul și dimensiunile micro- și macrodefectelor din structură depind de o serie de factori, printre care cei mai importanți sînt: proprietăți termodinamice ale sistemului polimer (solvent) coagulant, parametri hidrodinamici ai procesului, raportul dintre coeficienții de difuzie ai solventului și coagulantului, temperatura etc.

O însemnătate deosebită are modul cum se face îndepărtarea fazei lichide din fibră în operația de spălare și uscare precum și fazele de etirare a firului într-un mediu fluid de plastifiere și tratarea termică ulterioară.

Pentru cercetarea structurii poroase a fibrelor se utilizează diverse metode ca: microscopie optică și electronică, penetrometria cu mercur, măsurarea adsorbției, calorimetria, determinarea densității.

Krasnov și colaboratorii [66] au folosit mai multe metode pentru studierea porozității fibrelor pe bază de poliacrilonitril (PAN) în diferite stadii ale proceselor de filare, etirare, tratare termică și au încercat diferite condiții de îndepărtare a fazei lichide din fibrele proaspăt filate cu ajutorul solvenților organici și uscare ulterioară în vid.

Pentru probe, s-au utilizat fibre din copolimeri ai acrilonitrilului obținute prin două procedee: filare din soluții de dimetilformamidă (DMF) și filare din soluții de rodanură de sodiu.

Ca substanțe de incluziune, s-au folosit lichide organice cu diferite tensiuni superficiale: etanol, acetonă, heptan, hexan, eter de petrol.

Suprafața specifică s-a determinat prin absorbția azotului la temperatură coborâtă.

Volumul specific și repartiția pe dimensiuni a porilor au fost măsurate cu un porozimetru cu mercur în domeniul de presiune de la 20 la 2 000 kg/cm². Prin diferențierea grafică a curbelor integrale de variație a volumului total al porilor în funcție de presiune s-a obținut repartiția diferențială a porilor după raza efectivă r_{ef} .

Porozitatea volumetrică relativă a fost definită ca raportul dintre volumele specifice ale macro și microneomogenităților față de volumul specific total :

$$\gamma = \frac{V - V_0}{V}$$

unde : V este volumul specific al fibrei determinat experimental ;

V_0 — volumul specific al unui polimer ideal cu porozitatea zero.

Drept model, s-a ales un cristal de polimer ideal cu rețea hexagonală care la poliacrilonitril are densitatea de 1,262 g/cm³ iar $V_0 = 0,792$ cm³/g.

În afară de metoda penetrometrică cu mercur, porozitatea relativă a mai fost măsurată prin încă alte două metode și anume, din densitatea geometrică și din densitatea de flotație.

Densitatea geometrică a fost calculată din lungimea, greutatea și secțiunea transversală a unei fibre elementare fotografiată la microscopul optic.

Din densitatea de flotație măsurată într-un amestec toluen-tetraclorură de carbon s-a calculat porozitatea relativă internă ($\gamma_{int.}$) definită prin volumul porilor deschiși accesibil lichidului de flotație.

În toate măsurările porozitatea relativă determinată cu mercur (γ_{Hg}) și cea geometrică ($\gamma_{geom.}$) au fost identice, ele reprezintă porozitatea relativă totală și se calculează din formulele :

$$\gamma_{Hg} = \frac{V_{Hg}}{V_{Hg} + V_0} ; \quad \gamma_{geom.} = \frac{d_0 - d_{geom.}}{d}$$

Porozitatea internă se află din formula :

$$\gamma_{int.} = \frac{d_0 - d_{rel.}}{d_0}$$

Porozitatea relativă determinată de porii închiși este diferența dintre $\gamma_{geom.}$ și $\gamma_{int.}$ și reprezintă în cazul fibrelor poliacrilonitril filate proaspăt din dimetilformamidă, aproximativ 10—25% din volumul total al porilor. Valoarea scade cu creșterea conținutului de dimetilformamidă din baia de coagulare.

XXX.3.1. Structura fibrelor poliacrilonitrilice filate din dimetilformamidă pe cale umedă

Structura fibrelor se modifică după conținutul de DMF din baia de coagulare, după gradul de etirare și condițiile de tratare termică. Fibrele proaspăt filate au valori mari pentru suprafața specifică (S de la 30—80 m²/g) și pentru volumul total al porilor (V_{Hg} de la 0,6—1,6 cm³/g), ceea ce indică un număr mare de pori capilari. Valorile calculate pentru γ_{Hg} și γ_{geom} arată că microporii reprezintă 40—70% din volumul fibrei. Pe măsură ce crește conținutul de DMF din baia de coagulare, cresc atât S cât și V_{Hg} , dar odată cu creșterea porozității se produc modificări ale macrostructurii.

Microneomogenitățile se micșorează ca dimensiune, dar numărul lor se mărește, așa cum s-a constatat la microscopul electronic și din porozimetria cu mercur. Reprezentând curbele de repartiție a porilor după mărime, s-a constatat că majoritatea au raza efectivă de ordinul de mărime de 200—400 Å. Cu creșterea conținutului de dimetilformamidă din baie, procesul de coagulare decurge mai încet și este mai uniform în secțiunea fibrei. Porozitatea volumetrică relativă (γ_{Hg} și γ_{geom}) crește, iar cea internă (γ_{int}) scade. Prin etirarea fibrelor în stare de gel și prin tratamentul termic ulterior au loc modificări esențiale în macrostructura și porozitatea fibrelor. Se observă o compactizare a elementelor structurale ca urmare a micșorării volumului cavităților goale și a neomogenităților structurale în special în spațiile dintre fibrile. Compactizarea are loc în toată masa fibrei și se constată prin scăderea concomitentă a suprafeței specifice, a volumului total al porilor și a porozității volumetrice relative.

Prin etirare se produce o compactizare treptată, iar prin micșorarea razelor efective și a numărului de macropori scade porozitatea, astfel că la fibrele etirate r_{ef} este de 50—100 Å.

Prin incluziunea de solvenți organici în fibrele proaspăt filate și îndepărtarea ulterioară a solventului în vid se modifică porozitatea. Cu cât este mai mică tensiunea superficială a lichidului, cu atât crește suprafața specifică și volumul specific al porilor.

XXX.3.2. Structura fibrelor poliacrilonitrilice filate din rodanură

Filarea poliacrilonitrilului din soluția apoasă de sulfocianură de sodiu se caracterizează printr-o serie de particularități. Fibrele proaspăt filate posedă o suprafață specifică mică ($S=0,3$ m²/g), valoare foarte apropiată de cea ideală, porozitate totală minimă ($V_{Hg}=0,06$ cm³/g) și porozitate

internă de asemeni scăzută ($V_{Int.}=0,059$). Structura compactă a fibrei lipsită practic de porozități microcapilare se datorează probabil unui proces de coagulare uniform pe toată secțiunea fibrei și elasticității ridicate a gelului de polimer.

Prin etirare apare o rarefiere a structurii, care se datorează probabil unor fenomene de orientare pe direcția transversală a elementelor structurale în baia de coagulare și pe direcția longitudinală în procesul de etirare. Uscarea și tratarea termică nu modifică practic porozitatea fibrelor orientate.

Incluziunea solvenților organici urmată de uscare în vid schimbă esențial structura fibrelor. Creșterea însemnată a suprafeței specifice (până la $133\text{ m}^2/\text{g}$) și a porozității relative ($\gamma_{Hg}=0,433$) are două cauze. Prima, prin interacțiunea gelului de polimer cu lichidul organic se formează o structură capilară cu porozitate avansată în care microcapilarele sînt legate cu suprafața fibrei. A doua — tensiunile apărute în urma diferențelor la evaporarea lichidelor organice fac să se contracte în mod diferit pereții capilarelor. Porozitatea fibrelor tratate diferă cu tensiunea superficială a lichidului.

O caracteristică a fibrelor PAN filate în rodanură este repartiția relativ strînsă a dimensiunii porilor. Din curbele de distribuție s-a constatat că predomină porii cu $r_{ef}=100$ până la 200 \AA . Faptul că o fibră cu porozitate ridicată prezintă o asemenea structură uniformă, se datorează condițiilor în care are loc formarea unui gel omogen și elastic în sistemul $\text{NaCNS}/\text{H}_2\text{O}$.

La noi în țară la Combinatul de fibre sintetice Săvinești se fabrică fibre poliacrilonitrilice Melana prin filarea umedă a unei soluții de poliacrilonitril și alți polimeri în carbonat de etilenă. Fibrele obținute care își găsesc principala utilizare în industria de tricotaje se bucură de o apreciere bună pe piața mondială avînd caracteristici superioare. În tabela XXX.3 se compară fibre melana cu fibrele naturale.

TABELUL XXX.3

Principalele caracteristici ale fibrelor acrilice melana, comparativ cu alte fibre naturale și artificiale

Tipul de fibre	Rezistența, g/den		Alungire, %		Greutatea specifică, g/cm ³
	Condiționat	Umed	Condiționat	Umed	
Melana	2,3—3,5	1,75—2,70	40—55	—	1,16
Lîna	1,0—1,7	0,76—1,63	25—35	25—50	1,31
Bumbac	3,0—4,9	—	3—7	—	1,54
Viscoză	1,5—2,4	0,70—1,20	25—35	—	1,52

Melana rezistă la acțiunea agenților chimici diluați : acizi, baze, oxidanți și solvenți organici. Ea nu pune probleme în filaturile textile și poate fi prelucrată singură sau în amestec cu alte fibre.

XXXI. Fibre pe bază de poliolefine

XXXI.1. Polietilena

Pînă de curînd, polimerizarea etilenei se iniția cu inițiatori radicali liberi, ca peroxizii și compușii azoici. Unul dintre cei mai folosiți catalizatori a fost oxigenul molecular. Probabil că polimerizarea este inițiată de radicali liberi formați prin oxidarea etilenei cu oxigen. Cele mai eficiente polimerizări ale etilenei s-au efectuat la presiuni mari, în jurul a 1 000 at sau peste această valoare. La aceste presiuni, densitatea este suficient de mare pentru ca moleculele să se găsească într-o concentrație mai apropiată de cea a unui lichid, decît de a unui gaz, chiar și la temperaturi peste temperatura critică. În acest sistem, concentrația poate fi modificată prin variațiile de presiune, astfel încît concentrația monomerului devine un parametru reglabil pe lîngă temperatură, catalizator etc. [67].

Polimerii obținuți prin polimerizarea etilenei la presiune mare pot avea mase moleculare cuprinse între 10 000—40 000 și au de obicei un procent mare de ramificații formate din catene lungi și scurte, precum și un anumit grad de nesaturare și oxigen carbonilic. Polietilena astfel obținută poate conține pînă la 40—75% zone cristaline, depinzînd în mare parte de gradul de ramificare a probei. Cristalitele au dimensiuni uniforme pînă la 300 Å sau și mai mari și sînt alcătuite din lanțuri metilenice la o distanță care se repetă de 2,53 Å. Lanțurile par să se așeze unul lîngă altul în cristale.

Cristalinitatea polimerului scade cu creșterea temperaturii. Sub circa 60—80 °C polietilena devine insolubilă, dar peste această temperatură se dizolvă în hidrocarburi, tetraclorură de carbon și alți solvenți nepolari.

Cînd fibrele sînt complet etirate la temperaturi apropiate de punctul de topire, axele lanțurilor moleculare sînt orientate cu cîteva grade față de axa fibrei. Cînd fibrele sînt etirate la rece sau cînd fibrele orientate se relaxează, se constată un fenomen mai complex de orientare cristalină, care nu este încă bine clarificat. Tenacitatea fibrei și modulul lui Young al fibrelor orientate sînt influențate de procentul de ramificare care scade cu gradul de cristalizare.

Polietilena cu masa moleculară cuprinsă între 10 000—40 000 poate fi filată din topitură în fibre fine în timp ce polimerii cu masa moleculară mai mare pot fi filați din topitură sau în soluție în monofilamente. Punctul scăzut de topire și temperatura joasă de etirare fac polietilena neadecvată pentru majoritatea aplicațiilor textile, dar monofilamentele cu diametru de 0,1—1,0 mm și-au găsit unele aplicații în materialele de tapițat. Polietilena mai are și alte dezavantaje din punct de ve-

dere al aplicării ei la fibre și anume inflamabilitate mare și stabilitate mică în aer liber.

În jurul anului 1950 s-a elaborat un nou procedeu industrial de polimerizare a etilenei prin cataliză ionică eterogenă. S-au folosit mai multe sisteme catalitice, printre care alchilii metalelor, oxizii metalelor etc., majoritatea avînd avantaje și dezavantaje. Polietilena obținută cu acești catalizatori are o masă moleculară foarte ridicată în comparație cu polimerul preparat la presiune mare, are o ramificare mult mai redusă, un punct de înmuiere mai ridicat și este mult mai rigidă. Din cauza acestor îmbunătățiri aduse proprietăților, se crede că acești polimeri își vor găsi aplicații din ce în ce mai mari în textile [68].

Aceleași metode de polimerizare se aplică ω -olefinelor ca propilena, care nu au fost polimerizate ca materiale termoplastice anterior acestor descoperiri. În felul acesta, se poate obține nu numai polipropilenă cu greutate moleculară mare, dar și un polimer foarte cristalin din cauza polimerizării stereospecifice în care toate grupele metilice se găsesc pe aceeași parte a lanțului. Acești polimeri constituie în momentul de față obiectul cercetărilor al mai multor grupuri de cercetători din punct de vedere al aplicațiilor textile.

XXXI.2. Politetrafluoretilena

Tetrafluoretilena pură poate polimeriza violent chiar și la temperaturi joase. Temperaturile înalte generate pot provoca explozii dînd cărbune și tetrafluorură de carbon.

Politetrafluoretilena se poate prepara industrial prin procedee de polimerizare în emulsie sau suspensie folosind catalizatori radicali liberi la presiuni nu prea mari. Inițiatorii și emulgatorii sau stabilizatorii de suspensie trebuie să fie anorganici pentru a preveni carbonizarea reziduurilor în procedeele termice de fabricare a polimerului finit.

Polimerizarea. Procesul de polimerizare a tetrafluoretilenei are loc mult mai ușor decît în cazul etilenei, cu degajare mare de căldură (peste 20 000—25 000 kcal/mol) și se desfășoară printr-un mecanism radicalic. Pentru desfășurarea normală a polimerizării este necesară evacuarea continuă a căldurii pentru ca reacția să nu decurgă violent și chiar cu explozie. În mod obișnuit [69], polimerizarea are loc în șarje, în autoclave din oțel inoxidabil cu agitator și manta de răcire, la temperatura de 70—80 °C și presiunea de 40—100 at, în mediu apos, în prezența inițiatorilor de reacție, peroxizi. În această metodă, la 10—15 p.gr. monomer se iau circa 160 p.gr. apă și 0,14 p.gr. persulfat de amoniu.

În unele patente [70] în calitate de inițiatori de polimerizare s-au utilizat peroxizi organici în prezența oxigenului. Polimerizarea avea loc în mediu apos la presiune de 70 at și la o temperatură de 55—240 °C.

Într-o altă metodă [71] se utilizează apa pentru transferul de căldură și se folosesc peroxizi anorganici. În acest caz, condițiile de lucru sînt: 2 p. apă și 1 p. tetrafluoretilenă, la temperatura de 20—100 °C și presiunea de 20—200 at.

În [72] se descrie obținerea PTFE într-un reactor cu talere de argint umplute cam o treime cu o soluție formată din 0,2 p. persulfat de amoniu, 1,5 p. borax, 100 p. apă și 30 p. monomer la $pH=2$. Polimerizarea are loc la 80 °C, sub agitare timp de o oră. Se obține un randament de 86% în polimer.

În afară de peroxizi, ca inițiatori s-au dovedit mai eficace sistemele redox cu urme de cation feros, ca activant, care la temperaturi joase dau radicali suficienți, ceea ce duce la o desfășurare rapidă a polimerizării.

În instalația firmei „Hoechst” viteza de reacție este reglată automat ca și măsurarea temperaturii. Pentru aceasta se utilizează un sistem de răcire propriu cu metanol [73].

În metodele enumerate se obțin polimeri granulari în suspensie cu masa moleculară mare. Granulele separate prin filtrare, se spală, se usucă și se prelucurează după tipul dorit.

Prelucrarea polimerului brut se face luînd măsuri exigente de curățenie, deoarece cantități neînsemnate de praf sau impurități organice (vapori de solvenți) pot conduce la rizuri, pori sau pete, cu diminuarea concomitentă a caracteristicilor fizico-mecanice.

Se poate opera și în dispersie, cînd se obține un polimer cu masa moleculară mică. La obținerea dispersiilor se va avea în vedere că agenții tensioactivi obișnuiți sînt inhibitori. Se pot utiliza acizi polihalogenați.

PTFE este un polimer cu catenă liniară mare, neramificată, analogă polietilenei, cu masa moleculară cuprinsă între 38 000 și 89 000 [74], și culoarea fildeşului. Proprietățile cele mai remarcabile ale polimerului sînt slaba conductibilitate termică, indici dielectrice foarte ridicați și un factor de putere mic independent de frecvență și temperatură. Este un excelent izolant electric. Nu este udat de apă, nu o absoarbe, iar rezistența la îmbătrînire și intemperii este excelentă. Are un coeficient de frecare foarte slab. Coeficienții de frecare static și dinamic sînt egali cu ai gheții umede pe gheață umedă (tabelul XXXI.1).

Este cel mai bun material antiaderent și puține substanțe se pot lipi de suprafața sa fără un tratament special, care modifică constituția chimică.

PTFE rămîne destul de dură și are o rezistență destul de mare pînă la temperatura de topire. După menținerea timp de o lună la 300 °C, rezistența sa scade cu numai 10—15%. Domeniul de utilizare a PTFE este de la —60 la +327 °C. O proprietate interesantă a polimerului este menținerea elasticității la temperaturi scăzute (chiar la —100 °C), devenind fragil numai la temperatura aerului lichid.

Acțiunea radiațiilor nucleare, în prezență de puțin oxigen, influențează în mare măsură efectul expunerii. În prezența oxigenului efectul

TABELUL XXXI.1

Proprietățile fizico-mecanice ale politetrafluoretilenei

Proprietăți	Valoare	Metoda
Densitatea în vrac, g/cm ³	2,14–2,18	DIN 53479
Rezistența la tracțiune, la 23 °C, în kg/cm ²	150–280	ASTM D 638-58 T
Alungirea la 23 °C, în %	200–400	ASTM D 638-58 T
Rezistența la flexiune, la 23 °C	nu se rupe	ASTM D 792-50
Rigiditatea la 23 °C, în kg/cm ²	4 200	ASTM S 747-58 T
Reziliența, IZOD: 57 °C, în kg/cm ²	0,11	ASTM D 256-56
23 °C	0,22	
77 °C	0,33	
Solicitare la comprimare pentru 1% deformare la 23 °C, în kg/cm ²	42	ASTM D 659-54
Deformare sub sarcină, la 50 °C, în %		
— 85 kg/cm ² , 24 ore	4–8	ASTM D 621-59
140 kg/cm ² , 24 ore	25	
Temperatura de flexiune sub sarcină de 4,6 kg/cm ² , în °C	120	ASTM D 648-56

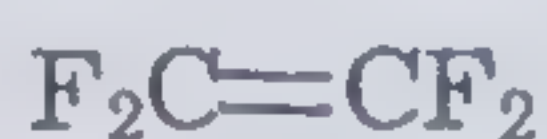
acestora asupra proprietăților fizice și electrice se manifestă, când doza de radiații nucleare, independentă de valoarea lor, atinge circa $4 \cdot 10^4$ rad. În absența oxigenului se observă o variație mică a proprietăților PTFE, chiar dacă doza de radiații este superioară.

Proprietățile dielectrice suferă alterări mari în câmpul de joasă frecvență (ordinul de 60 °C/s), în timp ce la frecvențe mai ridicate (1 000 °C/s) se observă o alterare a proprietăților de 20% la acțiunea radiațiilor nucleare.

Punctul de înmuiere al PTFE în stare cristalină este de 327 °C. La temperaturi mai joase există două tranziții reversibile la 19° și 30 °C, care provoacă o variație de densitate de 1% [75]. La presiunea atmosferică se observă trei faze cristaline : faza I, sub 19 °C, faza II-a între 19 și 30 °C și faza a III-a peste 30 °C.

Atomii de fluor conferă o mare rigiditate scheletului moleculei. Moleculele au tendința de a se dispune paralel unele cu altele și de a forma, în sinul unei faze amorfe, dezordonate, regiuni de ordine zise „cristaline”. Aceste zone se pot măsura prin difracția razelor X, birefrigența luminii polarizate, prin câteva benzi caracteristice de absorbție în infraroșu, prin oscilația de relaxare a pendulului de torsiune sau și mai simplu, prin variația densității la temperatură determinată, căci faza amorfă și cea cristalină nu au aceeași densitate. Încălzit lent, polimerul „cristalizează”. Ridicarea temperaturii mărește amplitudinea vibrațiilor de rotație moleculară, ceea ce provoacă două efecte inverse asupra gradului de cristalinitate [76]. La început, agitarea termică poate duce la creșterea cristalinității, regiunile ordonate servind de gemeni, iar ca urmare dezordinea se micșorează și dispare la o temperatură bine determinată, care

este temperatura de topire. Intervalul de repetiție simetrică a lanțului este de 16,8 Å și grupele CF_2 se repetă la intervale regulate în lungul catenei răsucite în spirală, în care există 13 atomi succesivi de carbon, pentru o torsiune de 180 °C. Între 19 și 30 °C (faza a II-a) intervalul de repetiție crește la 19,5 Å și necesită 15 atomi de carbon pentru o torsiune de 180 °C. Peste 30 °C (faza a III-a), apare dezordinea și uneori compusul conservă configurația moleculei numai la temperaturi inferioare, în care lanțurile se deplasează și se rotesc în jurul celei mai lungi axe a lor, după unghiuri variabile, care tind a se mări cu temperatura. Structura în spirală provine din necesitatea de a lăsa spațiu atomilor de fluor mari (raza Van der Waals 1 : 35 Å). Rotația la nivelul fiecărui lanț se traduce printr-o ușoară deschidere a unghiurilor la 116°, care desface atomii și permite ca intervalul minim între atomii de fluor să atingă 2,7 Å. PTFE încălzită la temperaturi de peste 250 °C începe să se descompună foarte lent, eliberând cantități mici de produse gazoase. La peste 400 °C, cantitatea acestor produse crește rapid. Printre produsele de descompunere ale PTFE s-au identificat perfluorizobutilena și octafluorciclobutanul, rezultat din dimerizarea tetrafluoretilenei :



La 700 °C produșii de descompunere ard. În ceea ce privește rezistența la coroziune, PTFE este o substanță stabilă, care se deosebește de alți produși macromoleculari prin inerția chimică (tabelul XXXI.2) de unde și numele de „platină organică” [77]. Nu se dizolvă și nu se umflă în nici unul dintre solvenții organici cunoscuți. Nu este atacat nici de apa regală. La presiune atmosferică și pînă la 300 °C, numai metalele alcaline topite pot avea o acțiune vizibilă asupra polimerului. La presiuni mai mari, fluorul gazos, cîteva hidrocarburi puternic fluorurate, trifluorura de clor și oxidifluorura, capabile de a ceda fluor, îl pot ataca. Produsul acestor reacții externe este tetrafluormetanul.

Politetrafluoretilena, fabricată sub denumirea comercială de Teflon de către firma Du Pont Co. este deosebit de rezistentă la solvenți, substanțe chimice corosive și temperaturi înalte. Este un material termoplastic cu aspect de ceară, ușor flexibil.

Din cauza punctului său de topire foarte ridicat și a stabilității sale joase, Teflonul nu poate fi transformat în fibre prin procedeele obișnuite. Fibrele pot fi însă obținute printr-un procedeu de sinterizare din polimerul sub formă de pulbere.

Fibrele și țesăturile din Teflon își găsesc aplicații industriale acolo unde se cere o mare rezistență chimică și termică. Asemenea aplicații sînt, garniturile pentru pompe și ventile, pînze de filtru, izolații termice și electrice, membrane și garnituri pentru industria chimică și suprafețe laminate pentru lagăre.

XXXI.3. Fibra Ftorlon

Întrucît prelucrarea fibrei teflon necesită o tehnică deosebită de filare (emulsie, suspensie), s-a căutat să se obțină o fibră pe bază de derivați de fluor, care să fie totuși solubilă în solvenți. Astfel, în U.R.S.S. s-au obținut polimeri clorfluorvinilici, solubili în acetonă și care pot fi filați din soluție, prin procedeul uscat sau umed [78].

Pentru obținerea soluției de filare s-au folosit polimeri cu greutate moleculară ridicate de 400 000—600 000. Concentrația soluției de filare este de 12—14% polimer în acetonă. Viscositatea soluției de filare preparată în condițiile de mai sus este de 60—120 s (determinată practic prin metoda căderii bilei calibrate între două repere).

Baia de coagulare pentru fibra ftorlon este constituită dintr-o soluție apoasă de circa 4—6% acetonă. Fibra se întinde în procesul formării pe mașina de filat cu circa 350%, obținându-se o fibră cu rezistența de 40—50 kgf/mm² și alungirea de 18—22%.

Pentru obținerea unor rezistențe foarte mari, fibra ftorlon se poate întinde suplimentar la cald, la temperatura de 130—145 °C, în raport de 350—500%. Rezistența fibrei crește astfel pînă la 100—130 kgf/mm², iar alungirea scade la 8—10%. Îmbunătățirea alungirii și micșorarea contracției fibrei ftorlon se face în procesul de termofixare la 120—130 °C, timp de 60 min și în stare netensionată. Alungirea fibrei crește astfel la 20%.

Fabricarea fibrei ftorlon reprezintă un progres pe linia obținerii unor fibre cu rezistențe bune față de agenții chimici, puternic agresivi. Stabilitatea termică a fibrei este mai mică decît a fibrei ftorlon, dar mult mai mare decît a fibrei clorin. Rezistența fibrei în stare umedă nu se schimbă, deoarece higroscopicitatea ei la $\varphi=100\%$ este de 0,04%. Rezistența superioară la agenții chimici și la temperaturi ridicate a fibrelor ftorlon în comparație cu fibrele clorin și posibilitatea fabricării lor prin procedee clasice fac din această fibră unul dintre materialele de bază pentru confecționarea articolelor tehnice speciale, folosite în industria chimică și la protejarea instalațiilor împotriva coroziunii.

XXXII. Fibre din derivați vinilici

XXXII.1. Fibre din alcool polivinilic

Molecula din alcool polivinilic ca atare nu se cunoaște, deoarece încercările de preparare a acesteia au dat de obicei aldehydă acetică, un izomer.

Polimerul se prepară prin alcooliza acetatului de polivinil, de obicei cu un catalizator alcalin, deși se folosește uneori și un catalizator acid (H₂SO₄). Ambele tipuri de catalizator au fost folosite industrial pentru

prepararea unui polimer complet hidrolizat. Totuși alcoolul polivinilic industrial conține un procent apreciabil de grupe acetoxi intacte, diferitele grade de hidroliză dînd polimeri cu proprietăți diferite și deci aplicații diferite.

La început, producția industrială a acetatului de polivinil se baza pe polimerizarea în masă sau polimerizarea unei soluții de 50% în etanol, benzen sau acetat de etil, folosind peroxidul de benzoil sau alți peroxizi ca inițiatori. Aceste metode mai sînt încă folosite la producerea unui polimer cu greutate moleculară mică, dar cea mai mare parte a polimerului fabricat astăzi se prepară prin procedeul de polimerizare în suspensie. S-au folosit cu succes un număr mare de stabilizatori de suspensie și inițiatori radicali liberi. Aldehidele, care constituie impuritățile obișnuite ale acetatului de vinil monomer, provoacă formarea polimerilor cu masă moleculară mică și trebuie îndepărtate printr-o purificare foarte severă.

Alcoolul polivinilic este un produs solid alb sau gălbui, solubil în apă dar insolubil în majoritatea solvenților organici. Dacă se încălzește polimerul sau dacă se lasă să stea soluțiile de polimer în prezența acizilor, se poate ramifica sau reticula, formîndu-se legături de eter între catene. Încălzirea provoacă de asemenea o oarecare deshidratare însoțită de formarea dublelor legături, carbon-carbon, deseori conjugate, obținîndu-se o culoare închisă. Polimerul poate deveni insolubil în apă prin formarea acetalilor, prin reacția cu unele din numărul mare de aldehyde alifatiche.

Alcoolul polivinilic se pare că are o structură tip 1,3 cu grupele hidroxilice dispuse la întîmplare pe ambele părți ale lanțului. Deși are această structură, polimerul cristalizează bine, stabilindu-se o distanță care se repetă de 2,5 Å.

Deși filarea uscată a fibrelor de alcool polivinilic a fost cercetată, se aplică filarea unei soluții apoase în soluții de săruri sau de săruri și acizi drept coagulanți. Fibrele sînt produse industrial în Japonia, Coreea și S.U.A. În Europa aceste fibre sînt puțin utilizate.

În Japonia, fibrele din alcool polivinilic tratate pentru insolubilizare prin încălzire cu formaldehidă, au fost produse și puse pe piață sub denumirea de Kuralon. Aceste fibre au aspectul bumbacului ca și țesăturile fabricate din ele, iar rezistența la abraziune este bună. În R. P. D. Coreea acest tip de fibre se produce sub denumirea de „Vinalon“.

XXXII.2. Fibre din clorură de polivinil

Se prepară de obicei prin polimerizarea în emulsie sau suspensie și numai rareori prin polimerizare în masă. Polimerul are o structură 1,3 cu distanță care se repetă de 5,1—5,2 Å. Stereochimia nu este încă bine stabilită, dar atomii de clor substituiți sînt probabil dispuși la întîmplare la stînga sau la dreapta lanțului. Se pare că zonele cristaline sînt mici, deoarece diagramele de difracție a razelor X sînt difuze, indicînd o slabă cristalinitate.

Monofilamentele din clorură de polivinil au fost folosite în Germania pentru aplicații ca : tapițerie, fabricarea a tot felul de rețele, a pălăriilor de paie, site pentru insecte etc.

Clorura de polivinil se prezintă sub formă de filamente continui, fibre scurte și fibre scurte cu orientare moleculară mică. Fibrele produse în Franța se vînd pe piață sub denumirea comercială de Rhovyl, Fibravyl și Thermovyl.

Fibrele sînt numai în mică măsură influențate de apă, acizi anorganici, alcalii, oxidanți, atac biologic și expunere în atmosferă. Ele se gonflează sub acțiunea multor compuși organici, dar nu și sub acțiunea alcoolului, eterului sau derivaților de petrol. Sînt neinflamabile, dar se contractă la temperaturi peste 70 °C sau peste 100 °C în cazul fibrei Thermovyl. Ele își păstrează flexibilitatea și rezistența la temperaturi pînă sub —80 °C.

Proprietățile acestor materiale le fac adecvate țesăturilor industriale și pentru unele sorturi de tapițerii. Contractia fibrelor la temperaturi potrivite de joase le fac adecvate pentru fabricarea unor tipuri de țesături cu efecte speciale. Tricoturile sînt destinate pentru tratamentul durerilor reumatice.

XXXII.3. Fibre din policlorură de vinil clorurată suplimentar

Polimerul se prepară industrial prin saturarea unei soluții de 7,8% clorură de polivinil în tetraclorețan cu clor la 90 °C. Reacția este exotermă și are loc în reactoare cu manta, căptușite cu plumb timp de 24—40 ore, pînă ce conținutul în clor al polimerului crește de la 56% la 62—65%. Clorul și acidul clorhidric se elimină cu vid, soluția se răcește, polimerul se precipită cu metanol și se usucă după filtrare. O altă metodă de preparare folosită numai în instalațiile pilot, se bazează pe clorurarea unei suspensii de clorură de polivinil în cloroform la 92 °C și presiunea de 4 at.

Polimerul este rezistent la atacul chimic, la acizi și alcalii, este neinflamabil, dar are un punct de înmuiere scăzut și stabilitate mică la lumină și căldură. Este solubil în clorură de metilen, acetat de butil și acetonă.

În Germania, fibrele s-au obținut prin filtrarea unei soluții de 28% polimer clorurat în acetonă într-o baie de coagulare.

Transformarea polimerului în fibre. Din soluția de policlorură de vinil clorurată suplimentar se obțin fibre continue în monofilamente și polifilamente și fibre scurte. Procedul de filare preferat constă din extruderea în mediu uscat, a polimerului dizolvat într-un amestec compus din părți egale de solvenți volatili, acetonă și sulfură de carbon (fig. XXXII.1).

Există însă și fabrici care mențin procedeul vechi de filare, adică extruderea în mediu umed a polimerului dizolvat în dimetilformamidă [79].

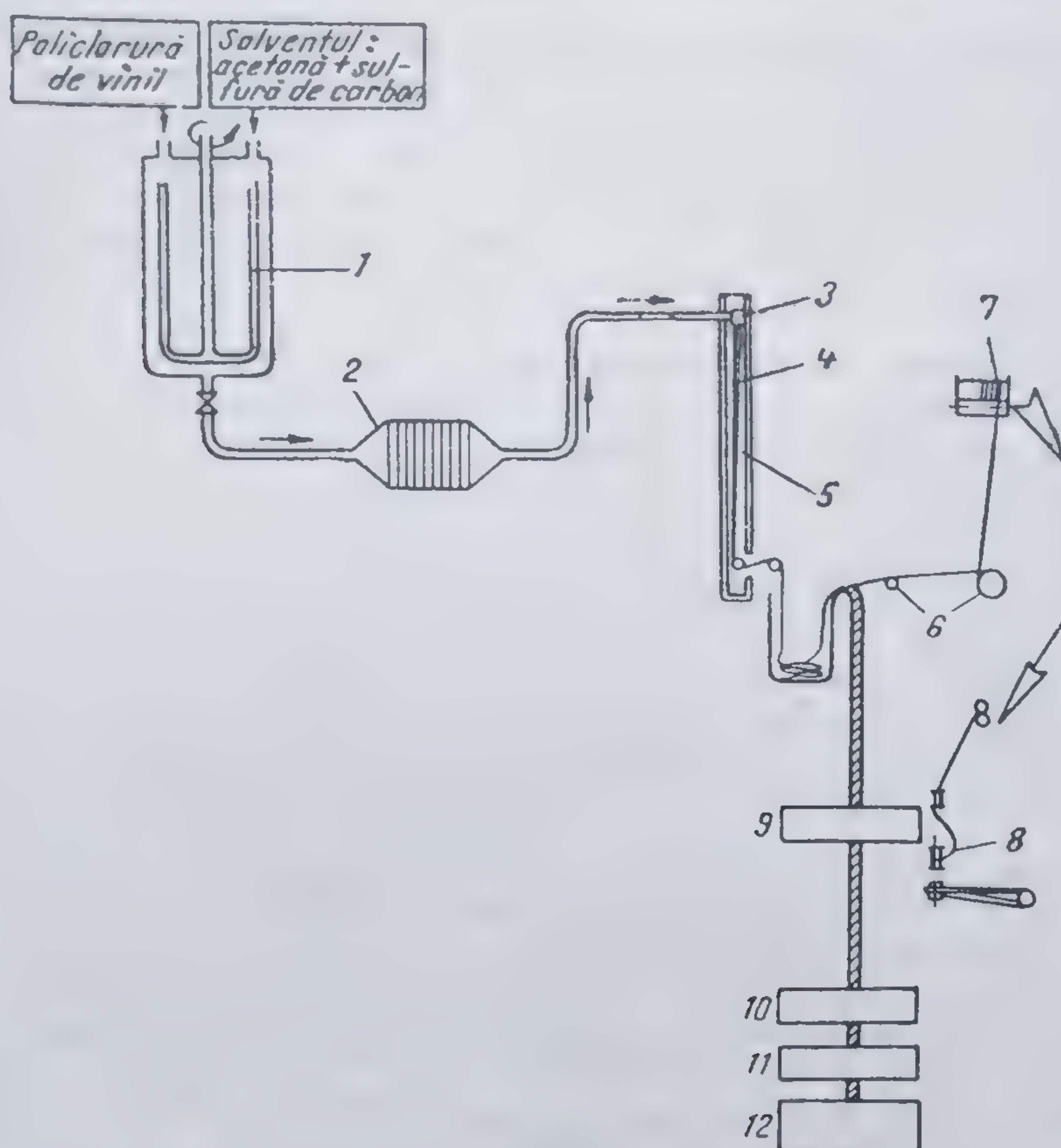


Fig. XXXII.1. Schema de fabricație a fibrelor policlorvinilice :

1 — aparat pentru dizolvare; 2 — filtru presă; 3 — filieră; 4 — filamente; 5 — coloană de uscare; 6 — etirarea; 7 — bobinarea; 8 — torsionarea; 9 — cablu; 10 — etirarea; 11 — tăierea; 12 — fibre scurte.

Printre dificultățile care caracterizează acest ultim sistem trebuie menționată tendința soluțiilor vâscoase de a se închide la culoare. Soluțiile de policlorură de vinil în dimetilformamidă (obținute la 40—100 °C) își întunecă culoarea pînă la bordo închis în timpul scurt pînă la extrudare, iar după extrudare, fibrele rezultate își modifică culoarea de la alb pînă la violet murdar, în tonuri neomogene. În general, fibrele policlorvinilice se vopsesc în tonuri deschise, deci înainte de vopsire trebuie să aibă un grad de alb destul de înaintat. De aceea, albirea fibrelor policlorvinilice devine adesea o necesitate. Un grad înaintat de alb (70—80%), obținut după extrudare se realizează cu ajutorul hipocloritului de sodiu la $pH=2, 3$, dar are loc eliberarea cu efect distructiv a clorului creîndu-se condiții grele de muncă.

S-a căutat un mijloc prin care fibrele policlorvinilice să obțină gradul de alb necesar, chiar în momentul extruderii. Polimerul sintetizat în emulsie, în prezența unui emulgator (gelatină), bine spălat cu apă la 50 °C, uscat la 60 °C și având masa moleculară de 5 000, a fost dizolvat în substanțe purificate, iar soluțiile păstrate în termostat la +0,5 °C

Cu ajutorul fotolorimetrului cu filtru de lumină albastră s-a observat schimbarea culorii acestora în funcție de concentrație, durată și temperatură.

S-a constatat că întunecarea culorii (la 70—90 °C) are loc în cazul în care se utilizează dimetilformamidă, deoarece acest solvent fiind higroscopic, prin încălzire, în prezența apei, se hidrolizează trecând în dimetilamină și acid formic, care impurifică culoarea albă inițială. În condiții industriale de lucru se formează amoniac. În prezența amoniacului, soluțiile (la aceeași densitate optică) au culoarea galbenă, iar în cazul în care conțin apă și dimetilamină colorația este mai pronunțată, de la roșu până la bordo. Prezența hidroxidului de sodiu în ciclohexan influențează închiderea culorii soluției mai puțin decât dimetilamina.

Amoniacul prezent în dimetilformamidă nu numai că accelerează distrucția polimerului, dar și interacționează formând combinații colorate și reducând gradul de alb.

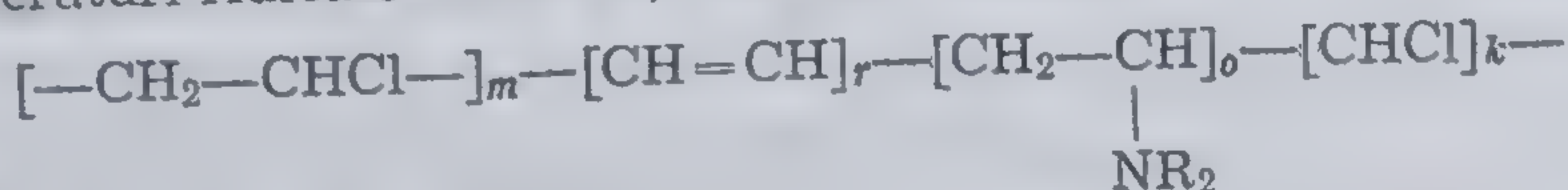
Pentru stabilirea schimbărilor în structura fibrelor policlorvinilice care provoacă colorarea, au fost analizate probele de polimer sedimentat din soluțiile colorate (tabelul XXXII.1).

TABELUL XXXII.1

Caracterizarea PVC sedimentată din diferite soluții (concentrația 23%, temperatura 20 °C)

Solventul	Durata tratării termice, h	Culoarea		Viscozitatea, cP	Conținutul de azot, %	Numărul du- blelor legături pt. 1000 inele structur. PVC
		soluției	polimerului sedimentat			
DMF	0,5	galben deschis	alb	0,85	—	—
DMF	6,0	oranj	crem	0,80	urme	urme
DMF+1% DMA	6,0	roșu închis	roz	0,73	0,24	15
C+1% DMA	6,0	oranj	crem	0,81	0,10	1,5
C+1% DMA	20,0	roșu	roz	—	0,20	12,5

În prezența DMA, deoarece viscozitatea caracteristică polimerului se reduce oarecum, apar duble legături, iar în molecula policlorurii de vinil apare azotul. Probabil, sub acțiunea aminei, policlorura de vinil formează, la temperaturi ridicate combinații de tipul următor :



unde : R=H sau CH₃

Se presupune că gruparea aminică și impuritățile polimerului (inițiator, emulgator) acționează catalitic în procesul distructiv, favorizând formarea dublelor legături NR_2 conjugate în catena moleculară. Grupările NH_2 și NR_2 îndeplinesc rolul de auxocromi. Adăosul de substanțe cu caracter acid diminuează întunecarea culorii soluției. Acțiunea stabilizatoare a acizilor se prezintă, în ordine descrescândă astfel :



Pentru prevenirea degradării termice și fotochimice, au fost propuse mai multe substanțe. Cele mai răspândite (săruri de cositor, plumb, combinații de elemente organice) nu sînt însă solubile în dimetilformamidă, de aceea a fost utilizată numai ureea care a dat rezultate bune.

Soluția vîscoasă pentru filarea în mediu uscat se prepară prin tratarea polimerului cu amestecul de solvenți timp de 2—4 h, fără încălzire și 5—7 h la 60 °C, filtrarea în filtru-presă (două trei treceri) și dezaerarea.

Filamentele extruse prin filiera 1 (vezi fig. VI.16) trec în zona încălzită 2 a sistemului închis cu tuburi, unde solvenții se volatilizează apoi sînt deviate în afara sistemului cu ajutorul unui conductor de fibră situat în zona 3. Vaporii solvenților circulă mai departe în sistemul închis, trec prin zona răcită 4 unde se condensează și se separă în stare lichidă prin deschiderea 5, fiind apoi reintroduși în procesul de fabricație, aerul eliberat de solvenți este reîncălzit în zona 6 a sistemului închis, pentru a reveni în tubul de filare deasupra căruia se află filiera 1.

Mănunchiul de filamente debitat de celulele de filare (filiere) este supus unei etirări în aer încălzit la 70—80 °C cu o alungire de 400—500%. Imediat după aceasta, cablul este încălzit la 115—125 °C timp de 15 minute.

Simultan cu uscarea are loc fixarea dimensională datorată relaxării macromoleculelor, al cărei efect este scurtarea fibrelor. Etirarea în fază plastică, aplicată fără încălzirea finală la circa 120 °C produce două efecte deosebit de importante, și anume :

— creșterea gradului de orientare moleculară, avînd ca urmare mărirea rezistenței fibrelor pînă la 3 gf/den,

— mărirea capacității de contracție a fibrelor pînă la 55% în tratamentele termice ca fierbere, vopsire etc.

Pentru explicarea acestui al doilea efect, trebuie menționat faptul că în masa filamentelor încălzite la peste 75 °C în tubul de filare, datorită termoplasticității, macromoleculele se eliberează de tensiunile interne și tind să se contracte pînă la poziția de echilibru. În ipoteza că asemenea fibre nu vor mai fi etirate ci încălzite (la aproape 100°), răcite și înfășurate, lungimea bobinată ar fi cu circa 50% mai scurtă decît lungimea debitată de filiere. Dacă însă după extrudere urmează etirarea, datorită puternicei tensionări fibrele se vor înfășura nescurtate pe bobine, dar vor avea în stare latentă capacitatea de a se contracta, oricînd li s-ar aplica ulterior un tratament termic la peste 75 °C. Cu cît temperatura va fi mai mare cu atît contracția va crește.

În cazul fabricării fibrelor scurte, cablul fibros este tăiat la lungimi determinate de domeniul în care se vor folosi. Pentru ca fibrele să poată fi utilizate în amestec cu lina fină, uneori se aplică cablului 5—10 ondu-lații la cm.

Utilajele care transformă cablul fibros în fibre scurte pot fi :

- mașini care lucrează prin tăiere ;
- mașini care operează prin rupere.

Pentru unele fibre sînt folosite ambele sisteme de transformare a cablului în fibre scurte (Fibravyl). Se cere o supraveghere foarte atentă pentru a se înlătura cauzele incidentale care generează supraîncălziri.

Cablurile altor fibre policlorvinilice (Thermovyl și Retractyl) nu pot fi prelucrate în fibre scurte prin rupere, deoarece fibrele încălzindu-se își schimbă caracteristicile, înainte chiar de a fi tăiate.

În funcție de modul de combinare, a condițiilor de temperatură și etirare în procesul filării, tehnica fabricării fibrelor policlorvinilice permite obținerea unor produse care nu se mai contractă ulterior. În acest caz, concentrația soluțiilor folosite va fi în general de 20—36%, viteza de circulație a aerului cald de 10—200 m/min, iar etirarea fibrei se va efectua la o treaptă înaintată (400—500%) [80].

Prin copolimerizare cu 1—1,5% acrilonitril-butadienă se obține o îmbunătățire a afinității fibrelor față de coloranți. Consumurile specifice pentru obținerea unui kg de fibre extruse din soluție binară de acetonă și sulfură de carbon sînt : 1,02—1,08 kg policlorură de vinil, 0,17—0,22 kg acetonă și 0,16—0,22 kg sulfură de carbon.

Filarea în mediu umed presupune folosirea solvenților nevolatili și a unei soluții de coagulare parcursă de filamentele extruse. Compoziția soluției de coagulare este de 20—30% alcool metilic și 80—70% apă, iar temperatura soluției de coagulare de 24—26 °C.

Principalele aplicații ale fibrelor sînt : la fabricarea țesăturilor pentru filtre, a prelatelor, a corturilor, a țesăturilor industriale și a țesăturilor care nu putrezesc.

XXXIII. Fibre din copolimeri

XXXIII.1. Vinyon și Dynel

Filamentul Vinyon N și fibrele scurte Dynel se obțin din copolimerii de clorură de vinil care conțin 20—55% comonomer acrilonitril. Acrilonitrilul se încorporează în copolimer mult mai rapid decît clorura de vinil, astfel încît copolimerul inițial format are un conținut mult mai ridicat în acrilonitril decît amestecul de monomer. Raporturile de reactivitate sînt de aproximativ $r_{VCl}=0,2$, $r_{ACN}=3,3$. Mulți polimeri de acest tip

s-au preparat prin polimerizarea în soluție sau în masă însoțită de aditia acrilonitrilului în cursul reacției pentru obținerea unui produs mai uniform. S-au făcut cercetări asupra polimerizării în emulsie, dar apar dificultăți la reglarea vitezei de reacție și a compoziției copolimerului.

Fibrele s-au filat dintr-o soluție în acetonă dar gelifierea prematură a soluțiilor de copolimer a constituit totuși o dificultate. Fibrele se etirează pentru a ameliora rezistența. Punctele de înmuiere nu sînt suficient de ridicate pentru textile, în general, iar fibrele Vinyon sînt considerate a fi fibre termoplastice. Ele sînt rezistente la contracție, la apă, sînt neinflamabile și relativ ieftine. Fibra scurtă Dynel, care conține 60% clorură de vinil și 40% acrilonitril, a fost folosită la fabricarea păturilor, carpetelor, precum și în industrie la fabricarea hainelor de protecție, a filtrelor etc.

Unele tipuri de Vinyon (HH, ST, HST) sînt copolimeri de clorură de vinil și acetat de vinil. Clorura de vinil pătrunde în copolimer mai rapid decît acetatul de vinil, astfel încît copolimerul format inițial este mai bogat în clorură de vinil decît amestecul de monomer. Raporturile de reactivitate sînt de aproximativ : $r_{VCl}=2,0$ și $r_{VAc}=0,3$. Polimerii de acest tip, se prepară prin polimerizare în masă sau în soluție.

XXXIII.2. Saran

Acesta este numele dat unui mare număr de copolimeri cu clorură de viniliden. Cei cu largi aplicații în textile conțin în general 10—15% clorură de vinil monomer deși s-au folosit și copolimeri industriali care conțineau într-un caz 7,5% acrilat de etil și în altul 13% clorură de vinil și 2% acrilonitril. Copolimerii se prepară de obicei fie prin polimerizare în suspensie, fie prin polimerizare în emulsie. Clorura de viniliden pătrunde în copolimer mult mai rapid decît clorura de vinil. Raporturile de reactivitate sînt de aproximativ : $r_{VCl_2}=3,2$, $r_{VCl}=3,0$.

Copolimerii sînt denși și rezistenți la solvenți. Se filtrează din topitură sau se extrud formînd monofilamente. Acești copolimeri cristalizează rapid la temperatura camerei, așa încît se impune răcirea lor înaintea etirării la rece pentru a le mări tenacitatea. Ei manifestă rezistență la apă și la mulți solvenți organici, precum și la acțiunea biologică de exemplu la dezvoltarea ciupercilor. Sînt inodori, incolori și netoxici, dar se descompun sub acțiunea luminii solare dacă nu sînt stabilizați.

Fibrele Saran și-au găsit multe aplicații la izolarea automobilelor, la jaluzelele pentru ferestre și tapițerii care pot fi ușor curățate și unde este necesar să nu existe pericolul atacului biologic sau atmosferic. Fibrele Saran își găsesc aplicații crescînde în fabricarea covoarelor din cauza stabilității și rigidității lor.

XXXIII.3. Cianura de poliviniliden

Cianura de poliviniliden polimerizează rapid dacă este lăsată să stea la temperatura camerei și polimerizarea sa este inițiată de peroxizi și ioni de hidroxil. Chiar și apa poate iniția polimerizarea, cu condiția ca să se folosească drept inhibitori acizi sau reactivi care formează acizi.

Cianura de poliviniliden depolimerizează rapid la temperaturi relativ joase, așa încât homopolimerul nu poate fi folosit în fabricarea fibrelor. Totuși, cianura de viniliden copolimerizează cu esterii vinilici într-un sistem care alternează 1 la 1. S-au fabricat fibre din acești copolimeri de acetat de vinil-cianură de viniliden, la scară industrială.

XXXIII.4. Fluorura de poliviniliden

S-au preparat polimerii prin reacția în apă cu inițiatori peroxizi la 80 °C și presiune de circa 1 000 at. Nu s-au folosit agenți de emulsionare, dar polimerii au precipitat sub formă de pulberi sau mase poroase solubile în toluen, cloroform și alți solvenți. Unele probe de polimer erau solubile numai în ciclohexanonă sau dimetilformamidă fierbinte. Acești polimeri sînt mai asemănători cu polietilena decît cu clorură de poliviniliden.

Polimerii devin lipicioși în jurul temperaturii de 145 °C. Polimerii aceștia sînt mai stabili decît polimerii de clorură de viniliden, dar costul lor ridicat constituie un dezavantaj.

Polimerul s-a filat dintr-o soluție de dimetilformamidă pentru formarea fibrelor care, după o etirare de peste 400%, la temperaturi de circa 190 °C deveneau lipicioase.

XXXIII.5. Situația actuală a polimerilor și copolimerilor vinilici

Majoritatea polimerilor și copolimerilor vinilici sînt mai puțin costisitori decît celelalte fibre textile sintetice. Stabilitatea și proprietățile lor îi fac, însă mai puțin utili în multe din aplicațiile mai obișnuite ale fibrelor textile. Sînt folosiți într-un mare număr de aplicații: în țesături industriale, covoare, tapițerie, paravane și chiar în fabricarea hainelor din blană sintetică. Pe lângă aceasta, se folosesc din ce în ce mai mult în producerea textilelor din cauza proprietăților lor unice de contracție care le fac recomandabile în fabricarea țesăturilor.

Proprietatea recent descoperită a polimerilor și copolimerilor vinilici care permit reticularea lor într-un câmp de radiații de mare energie, poate duce în viitor la descoperirea unor proprietăți interesante și utile ale acestor fibre. Dar capacitatea de reticulare nu este aceeași pentru

toți polimerii și în multe cazuri este însoțită de o degradare apreciabilă a proprietăților. Prin urmare nu rămâne decât ca timpul să ne arate care dintre fibrele vinilice pot fi ameliorate și în ce măsură cu ajutorul reticulării prin iradiere.

O altă aplicație a radiațiilor de mare energie — tendința de a iniția polimerizările vinilice — poate deveni utilă. Această dezvoltare poate avea ca rezultat posibilități tehnologice unice.

Polimerii și copolimerii vinilici își găsesc aplicații crescînde în domeniul fibrelor textile sintetice și promet să devină și mai importanți în viitor.

XXXIV. Fibre polipropilenice

Acest nou tip de fibre sintetice poliolefinice au apărut recent, datorită lucrărilor Prof. Natta care a fost distins cu premiul Nobel pentru realizarea polimerizării stereospecifice și obținerea polipropilenei izotactice [80, 81]. Producția acestor fibre polipropilenice a început la noi în țară în 1973 la C.F.S. Iași, pe baza tehnologiei ICECHIM.

XXXIV.1. Fibre textile din polipropilenă izotactică

Domeniul principal de utilizare a polipropilenei izotactice este industria textilă. Pentru obținerea de fibre s-au elaborat pe plan mondial numeroase procedee de fabricație, care prevăd, în general, două faze tehnologice : extruderea și etirarea.

Se obțin :

- fibre monofilamentare ;
- fibre polifilamentare ;
- fibre scurte în lungimi convenționale.

În afară de acestea, din polipropilenă izotactică se produc și benzi din folii, destinate țesăturilor pentru ambalaje. Polipropilena izotactică se topește fără să se descompună. La temperaturi înalte, procesul de degradare determină o descreștere a greutatei moleculare și polidispersiei.

Pentru producerea fibrelor scurte, după extrudere și etirare (operații comune tuturor fibrelor sintetice) urmează ondularea, uleiarea (pentru obținerea proprietății antistatice), termofixarea (pentru reducerea contracției) și tăierea.

În anumite procedee, ordinea operațiilor este modificată în funcție de calitățile produsului final. Este cunoscut că procesul de extrudere a polimerului comportă trei faze :

- topirea ;
- extruderea ;
- etirarea.

În procesul de extrudere, viscozitatea polipropilenei topite reprezintă un element de foarte mare importanță.

Viscozitatea absolută fiind mult prea mare nu permite curgerea polipropilenei prin filiera încălzită, datorită propriei sale greutate.

De aceea, topirea polimerului se efectuează într-un șurub melcat încălzit, care alimentează pompa dozatoare, în felul acesta se evită ridicarea viscozității prin scăderea temperaturii și reducerea masei moleculare care influențează direct proprietățile mecanice specifice firelor din polipropilenă.

Viscozitatea reală a polimerului, care curge atât prin pompa dozatoare, cât și prin filieră, este mult mai mică față de viscozitatea newtoniană, datorită înaltelor viteze de forfecare care se dezvoltă în pompă și filieră.

Viteza mare de cristalizare și influența acesteia în funcție de temperatură, pun probleme deosebit de dificile pentru procesul de răcire a fibrelor după extrudere. În multe cazuri, aerul insuflat asupra fasciculului de fibre, înainte de a fi complet întărite, le poate deforma cu ușurință.

O problemă deosebită este umflarea fibrei după extrudere, în special la filamentele a căror finețe este mai mică de 10 den. Umflarea fibrei poate determina neregularitatea preîntinderii și neuniformitatea secțiunii.

Pentru a conferi fibrelor polipropilenice proprietăți mecanice superioare, corespunzătoare utilizării lor, este necesar să se execute etirarea.

Gradul de etirare, precum și temperatura necesară acestei operații, trebuie stabilite în funcție de structura cristalină și parametrii fizico-chimici ai fibrelor neetirate. La fibrele neetirate cu orientare cristalină foarte mare, cristaliții formează între macromolecule o rețea de legături transversale, care reprezintă un obstacol atunci când se urmărește un grad mărit de orientare în zonele amorfe. Gradul de cristalizare al fibrelor etirate este întotdeauna mai mic decât al celor neetirate.

După etirare, fibrele se termofixează, urmărindu-se creșterea gradului de cristalizare și stabilitatea dimensională.

XXXIV.2. Procesul tehnologic de obținere a fibrelor polipropilenice

Cele mai utilizate metode industriale de extrudere a polipropilenei sînt următoarele :

XXXIV.2.1. Extruderea din topitură

Metoda permite utilizarea unei viteze de filare mărită, dar necesită măsuri deosebite de stabilitate a procesului tehnologic. Pentru producerea filamentelor din polimerul de polipropilenă izotactică, se folosesc temperaturi pînă la 250 °C (peste punctul de topire a polimerului izotactic de 175 °C), se obține o masă topită, omogenă care se filtrează, se răcește, se refiltrează și se extrude.

Pentru realizarea unor filamente de mare voluminozitate și cu tenacitate ridicată, se aplică un procedeu care permite producerea directă a polipropilenei sub forma filamentelor (încrêțite elicoidal), se utilizează o masă vîscoasă din polipropilenă cristalină cu indicele de topire mărit, care se extrude la 296°C .

Filiera are 20 orificii rotunde, fiecare cu diametrul de 0,76 mm. Filamentele formate trec printr-o cameră de încălzire cilindrică, cu un diametru interior de 69,8 mm și o lungime de 50,8 mm, partea superioară a acestei camere este plasată la 38 mm sub dispozitivul de filare. În interiorul camerei se menține o temperatură constantă de 360°C . În continuare, filamentele se răcesc într-o cameră cilindrică, montată la 177,8 mm sub dispozitivul de filare.

În camera de răcire care servește la alimentarea cu aer la temperatura de 25°C , filamentele circulă cu o viteză de 0,028 m/min. Înaintînd prin ghidajul pentru fire care le grupează în cablu, filamentele se înfășoară de patru ori în jurul cilindrilor de alimentare, care au o viteză periferică de 228 m/min. Cilindrii debitori au o viteză de 502,7 m/min, cablul fiind înfășurat de patru ori în jurul lor. Între cilindrii alimentatori și debitori se realizează o întindere a cablului de 220%.

Pentru răcirea cablului, cilindrii alimentatori se rotesc într-o baie rece. În continuare, cablul este înfășurat pe o bobină. Cînd se relaxează, filamentele de pe bobină se încrêțesc spontan (cu cel puțin 15 încrêțituri elicoidale) lungimea de fibră încrêțită exprimată în țoli.

Încrêțirea este suficient de regulată și uniformă, punctele de inversare a încrêțiturii fiind aproximativ 3/25,5 mm. În cazul în care este destinat fibrelor de 40—120 mm, după relaxare, cablul este introdus în dispozitivul de tăiere.

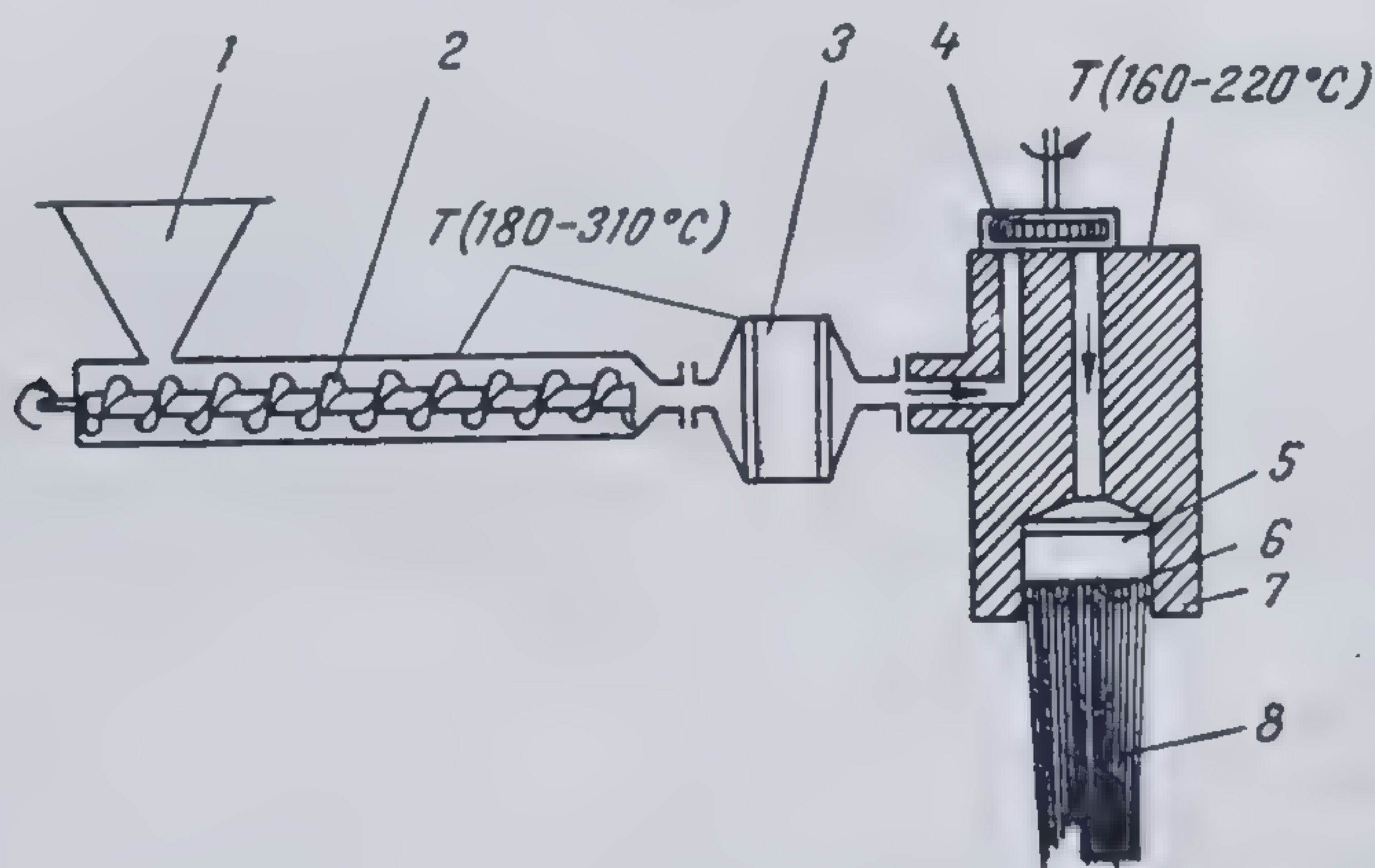


Fig. XXXIV.1. Procedul de extrudare a filamentelor din topitura de polipropilenă izotactică :

- 1 — recipient cu polimer; 2 — alimentator cu șurub; 3 — filtrarea întâia;
4 — pompă; 5 — filtrul II; 6 — dispozitiv de filare; 7 — corp de filare;
8 — fibre.

XXXIV.2.2. Extruderea în mediu umed

Extruderea în mediu umed realizează o finete mai mare a fibrelor din topitură (fig. XXXIV.2).

Granulele de polipropilenă izotactică, dizolvate într-un solvent din grupa parafinelor sau cicloparafinelor, au o concentrație de 10—18% poliolefină. Extruderea la cald se efectuează la temperaturi de 150—250 °C.

Este necesar să se evite fierberea la temperatura de extrudere, în acest scop se adaugă compuși (cu un punct inițial de fierbere de 150—380 °C), obținuți ca intermediari la fracționarea petrolului și care conțin parafine sau amestecuri de parafine și naftene (ulei de parafină, ulei de cilindri etc.).

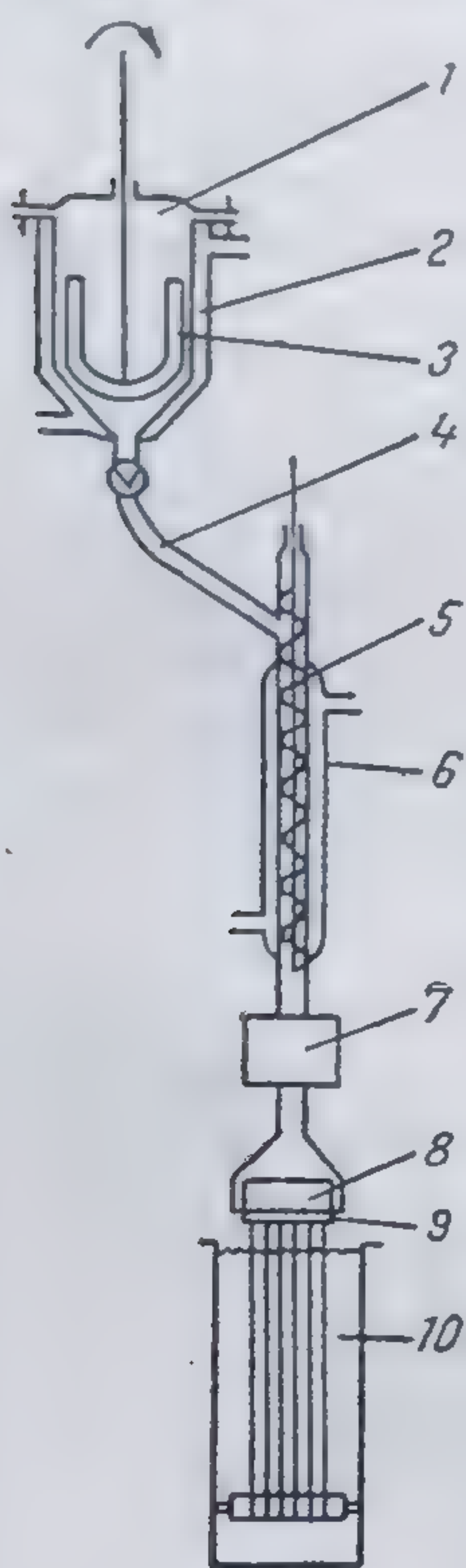


Fig. XXXIV.2.
Procedeu de extrudare umedă a filamentelor de polipropilenă izotactică :

- 1 — rezervor de amestecare; 2 — mantă de răcire; 3 — amestecător; 4 — conductă de curgere pentru amestecul de polimer și ulei; 5 — șurub în formă de melc; 6 — mantă de încălzire; 7 — rampă de filare; 8 — cap de filare; 9 — filieră; 10 — baia de coagulare.

XXXIV.2.3. Extruderea în mediu uscat

Viteza de extrudere este mult mai mare față de metodele descrise anterior, procedeul de fabricație necesită însă o cantitate mai mare de energie calorică, costurile de producție cresc, iar căldura mare influențează negativ calitatea fibrelor.

Procesul tehnologic îmbunătățit al extruderii filamentelor polipropilenice în mediu uscat (fig. XXXIV.3) folosește răcirea cu lichid. Soluția care se utilizează se prepară cu un solvent organic al polimerului polipropilenic, fiind introdusă într-un mediu inert (azot sub presiune) și apoi dintr-un rezervor (încălzit prin intermediul unei conducte) în filtrul 2 care reține substanțele străine sau particulele nedizolvate.

Filamentele trec prin capul de extrudere care conține o filieră 3, montată la o distanță de 5—8 cm de un rezervor 7, cu lichid de răcire 5. Capul de extrudere este menținut la o temperatură de 270—280 °C cu ajutorul unei camere de încălzire 6. Fasciculul de filamente 4 este ghidat la cilindrii de etirare 12—13 și 18—19. Răcirea este asigurată prin conductele de admisie și de preaplin 10 și 11.

Cilindrii de etirare 12 și 13 antrenează filamentele realizând o diferențiere între viteza de extrudere și viteza de rotație a acestora. În continuare, filamentele sunt dirijate prin conducătoare 14 și 15 într-o baie 16 care conține o soluție de tensionare, ele trec, apoi printr-o serie de noi cilindri de etirare 18 și 19 (care se rotesc în sens pozitiv) și în final, trec la cilindrul înfășurător 20.

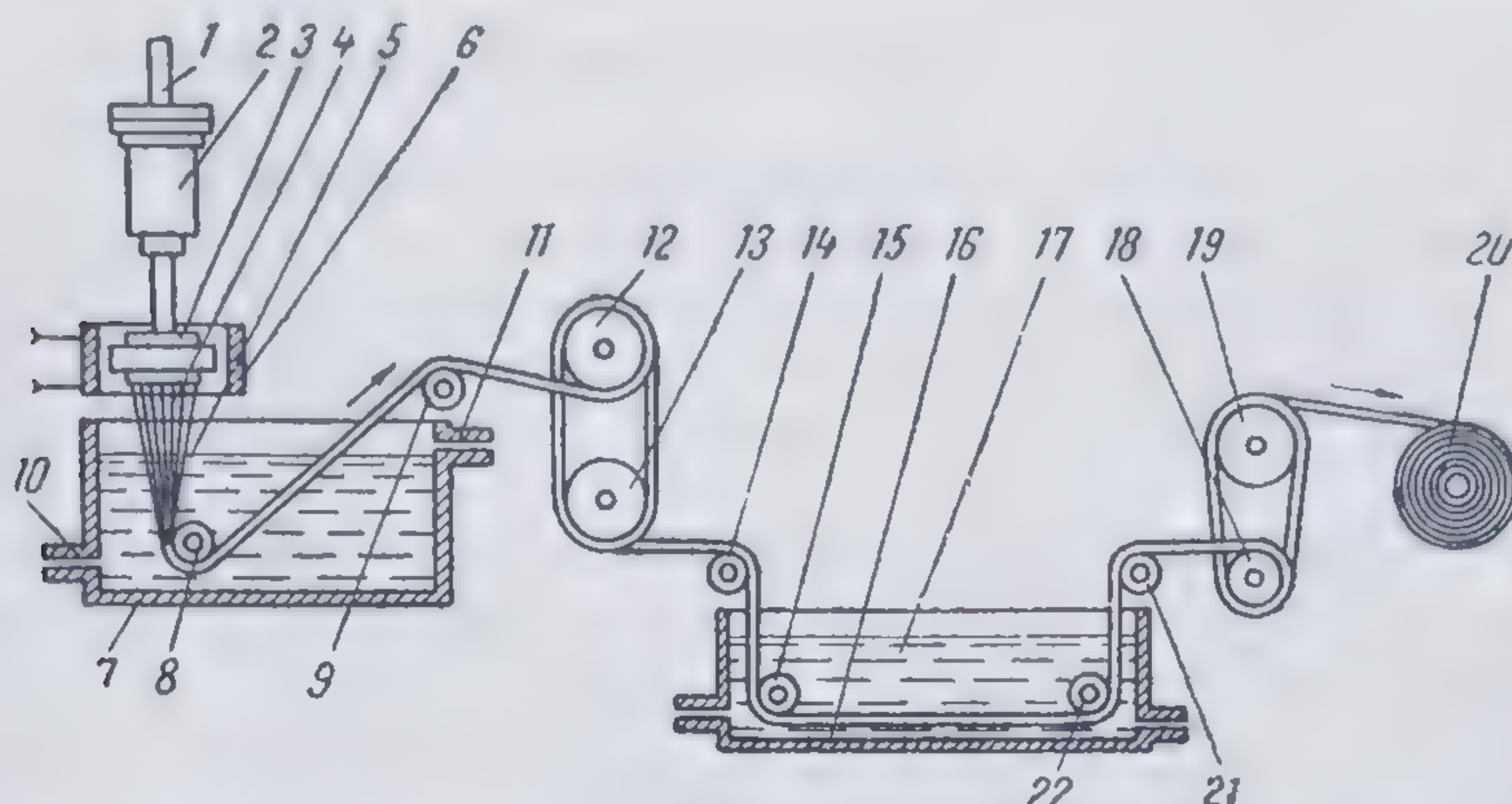


Fig. XXXIV.3. Procesul tehnologic de extrudare al filamentelor polipropilenice în mediu uscat, folosind răcirea cu lichid :

1 — conductă; 2 — filtru; 3 — filieră; 4 — filamente; 5 — lichid de răcire; 6 — cameră de încălzire; 7 — rezervor de răcire; 8, 9 — conducătoare de fir; 10, 11 — conducte de admisie și preaplin; 12, 13 — cilindri de etirare; 14, 15 — ghidaje; 16 — baia de tensionare; 17 — lichide de tensionare; 18, 19 — cilindri de etirare; 20 — cilindrul înfășurător; 21, 22 — ghidaje.

Între cele două perechi de cilindri 12—13 și 18—19 se realizează etirarea filamentelor care trec prin baie într-un procent de 200—220%.

Din punct de vedere al exploatării, toate aceste metode nu prezintă dificultăți deosebite, în comparație cu extruderea altor polimeri (poliesteri, polinitrilacril etc.) ele sînt simple și folosesc procese tehnologice de producție stabile, dar mai ales economice, cu influențe favorabile asupra prețului de cost al fibrelor polipropilenice.

XXXIV.3. Parametrii structurali și proprietățile fibrelor polipropilenice

Lăsînd la o parte proprietățile de bază ale polipropilenei (greutatea specifică, punctul de topire) care nu mai pot fi schimbate în funcție de structură, alți parametri (stabilitatea dimensională, rezistențele la tracțiune și abraziune) prezintă o importanță deosebită în industria textilă și pot să varieze, în limite destul de mari, contribuind la modificarea proceselor tehnologice textile.

Se cunoaște faptul că atunci cînd masa moleculară medie se mărește, rezistența fibrelor crește.

Indicele de izotacticitate (procentul de polipropilenă izotactică în masa de fibre), raportat la masa totală, poate să varieze, influențînd calitatea fibrelor. Cînd acest indice scade sub 85—90%, proprietățile meca-

nice sînt influențate negativ, rezistența descrește iar alungirea la rupere se mărește.

Aproape întotdeauna catena principală a moleculei se compune din atomi cu legături covalente. Pentru disocierea acestor legături este necesară o energie relativ mare (80—100 kcal/legătură), care depășește ca intensitate formele de legătură intermoleculare. Aceasta explică disocierea catenei din lanțul molecular la acțiuni termice, chimice sau mecanice, excesive.

Forțele de atracție sau de respingere între atomii nelegați creează situații de echilibru în condiții de energie potențială minimă, realizînd punți de legătură de hidrogen (forțe van der Waals).

În cazul polimerului olefinic, lipsit de grupe polare și legături de hidrogen, se creează forțe de coeziune intermoleculare între atomii învecinați de carbon cu atomii de hidrogen care au valori de 0,5—1,5 kcal/moleculă.

În cazul în care procentul de polimer atactic sau procentul de polimer izotactic cu masa moleculară mică cresc, se produce o scădere a rezistenței fibrelor față de solvenți, inclusiv față de cei utilizați la curățirea chimică. Faptul are o importanță deosebită și impune o cunoaștere a componentei moleculare a fibrelor polipropilenice, în special atunci cînd sînt contractate cu uzina producătoare, ca și în faza de recepție. Aceste neajunsuri se pot elimina numai atunci cînd indicii de izotacticitate depășesc procentul de 96—97%.

Gradul de orientare al fibrelor influențează rezistența, iar gradul de cristalinitate, tenacitatea.

XXXIV.4. Caracteristici fizico-mecanice și chimice ale fibrelor din polipropilenă izolactică

Deși din punct de vedere chimic, toate tipurile de fibre polipropilenice au aceeași constituție, proprietățile lor sînt diferite în funcție de procedeele de fabricație.

Fibrele polipropilenice Merkalon produse de Polymer S.P.A. (Italia) sînt cele mai cunoscute pe piața Europeană. Alți producători mai sînt Teijin Ltd (Japonia), Incorporated Fibers (S.U.A.) și alții.

Tipuri de fibre polipropilenice. Au fost realizate mai multe tipuri de fibre pentru diferite domenii de utilizare, cu următoarele caracteristici :

Fibre polipropilenice tip S cu reziliență superioară (4,5—5,5 g/den), destinate pentru producția tip bumbac, lînă și în scopuri industriale.

Din producția curentă a fibrelor tip S fac parte :

— fibra scurtă cu finețea de 1,5 și 2,5 den și lungimea de 40 mm și 40—60 mm la fibre tip bumbac și 60 mm la fibre tip lînă ;

— cablu continuu, a cărui titlu global este de 360 000 den, titlul fibrei fiind de 2,5 den ;

— banda de intersecting, cu titlul de 2,5 den și tăietura oblică de 70—100 mm ;

— pală pieptănată, cu titlul fibrei de 2,5 den și tăietura oblică de 70—100 mm.

Fibre polipropilenice tip SR cu o înaltă reziliență și rezistență medie 2,5—3 g/den, destinate producției în domeniul lînii cardate, țesăturilor pentru mobilă, cuverturilor, pledurilor și covoarelor, în general pentru toate aplicațiile în care este necesară o fibră cu reziliență mare pentru obținerea condițiilor de suplețe, neșifonabilitate și volum.

Din producția curentă a fibrelor SR fac parte :

— fibra scurtă cu finețe de 6 și 15 den și lungimea de 60—80 sau 60—90—120 mm ;

— cablu continuu a cărui titlu global este de 360 000 den, titlul fibrei fiind de 6 den ;

— banda intersecting, cu titlul fibrei de 6 den și tăietura oblică de 70—100 mm lungime.

Fibrele polipropilenice tip DL și DO au structura moleculară modificată pentru a putea fi vopsită prin metode obișnuite, ele au finețea de 6 și 17 den și lungimea de 60—90—120 mm.

Fibrele polipropilenice tip SF, de mare voluminozitate cu titlul de 2, 5, 6 și 15 den, tăiate în lungimi de 40 și 60 mm.

Proprietățile fizico-mecanice principale ale fibrelor de polipropilenă sînt arătate în tabelul XXXIV. 1 și fig. XXXIV.4.

TABELUL XXXIV.1

Proprietățile fizico-mecanice ale fibrelor de polipropilenă

Caracteristici	Fibre	Fibre
Tenacitate (condiționată), în g/den	5—7	5—7,5
Tenacitatea fibrei umede, în raport cu cea uscată, în %	100	100
Alungire (condiționată), în %	15—25	18—25
Modulul de elasticitate inițial, în g/den	50—65	50—65
Rezistența la buclă, în %	85	85

Fibrele de polipropilenă sînt cele mai ușoare fibre sintetice cunoscute [82]. Greutatea specifică a fibrelor de polipropilenă este în general de 0,91—0,92 g/cm³. S-au obținut și fibre de polipropilenă cu goluri în interior, avînd în stare necetrată greutatea specifică de 0,894 g/cm³, iar după etirare și fixare de 0,904 g/cm³. Greutatea specifică scăzută a acestor fibre constituie un avantaj important la fabricarea odgoanelor care plutesc în apă.

La prelucrarea textilă, datorită greutății specifice reduse, fibrele de polipropilenă au cea mai mare capacitate de acoperire. În raport cu bum-

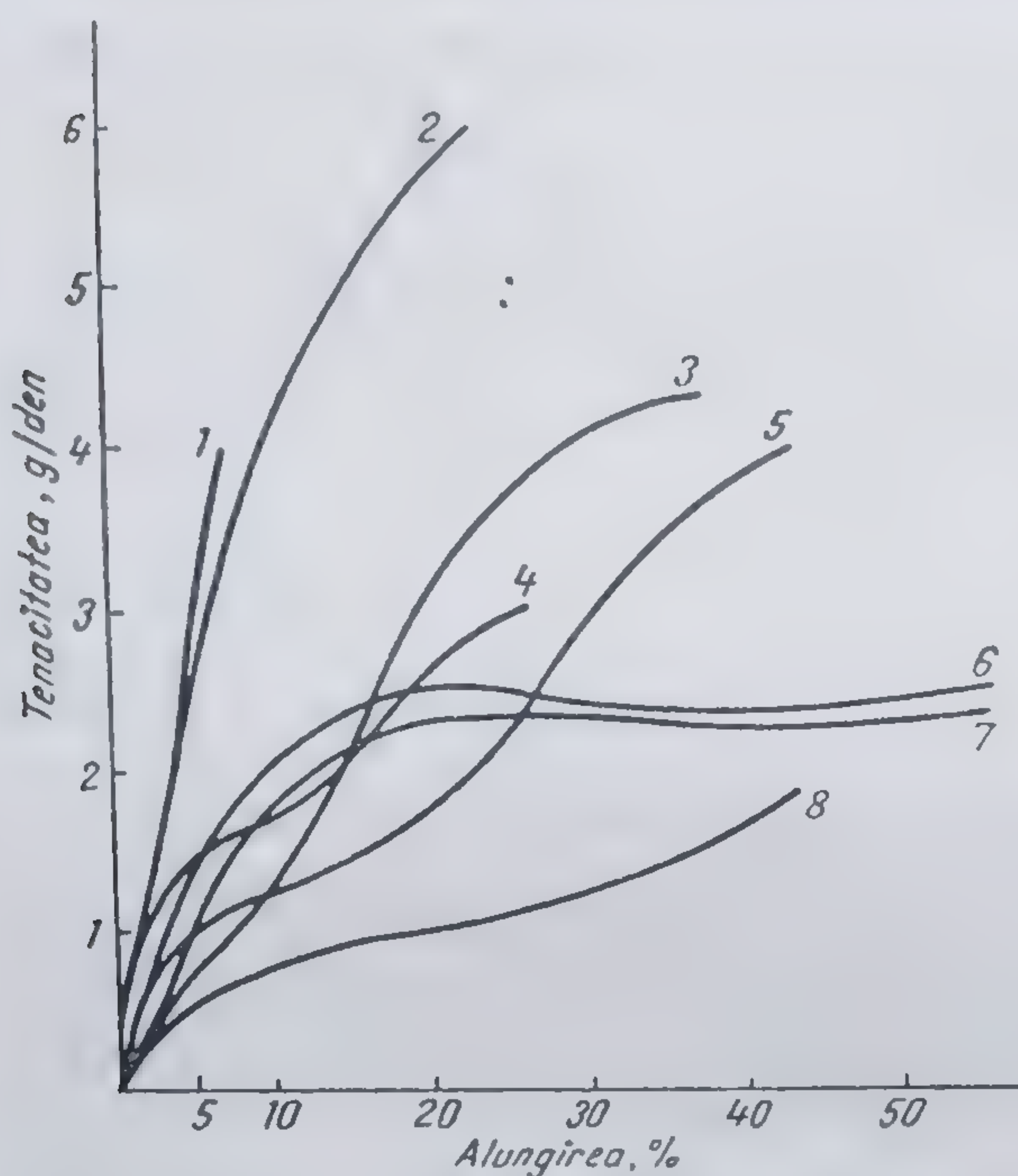


Fig. XXXIV.4. Curba sarcină-alungire pentru diferite tipuri de fibre :

1 — bumbac; 2 — polipropilenă; 3 — poliamidă; 4 — poliacrilonitril; 5 — poliester; 6 — polipropilenă SR; 7 — polipropilenă DL; 8 — lână.

nate. Rezistența la acțiunea unor agenți chimici ai fibrelor de polipropilenă este foarte mare. Capacitatea tinctorială a fibrelor polipropilenice este foarte mică. Lipsa de afinitate pentru coloranți constituie, alături de instabilitatea la acțiunea luminii, inconvenientul cel mai important al acestor fibre. Această dificultate a fost rezolvată parțial, prin producerea fibrelor vopsite în masă în urma utilizării unor pigmenți corespunzători la granulara polipropilenei. În același scop se desfășoară lucrări importante de cercetare axate de următoarele două linii directoare :

— modificarea chimică a polipropilenei sau a fibrelor de polipropilenă ;

— sinteza și selecționarea unor coloranți pentru care polipropilena are o afinitate îmbunătățită.

Fibrele polipropilenice se produc într-o gamă largă de fineți (1,5—15 den) și lungimi. Există tipuri cu tenacitate ridicată (circa 6 g/den) și alungirea redusă (circa 25%), tipuri cu reziliență ridicată (circa 2,6 g/den) și alungirea mare (circa 80%) [83].

bacul au o capacitate de acoperire cu 65% mai mare.

Proprietățile termice ale fibrelor de polipropilenă sînt deosebit de importante (temperatura de topire cuprinsă între 165 și 175 °C și temperatură de înmuiere între 149 și 154 °C).

Fibra polipropilenică se situează printre fibrele cu cea mai mică conductibilitate termică, ceea ce prezintă o mare importanță pentru anumite utilizări textile. Umiditatea fibrelor de polipropilenă este de 0,15%. La o umiditate relativă de 95%, adsorbția de apă a monofilamentelor groase este sub 0,01%.

Stabilitatea la acțiunea luminii este mică, cu toate că și în această privință s-au făcut în ultimul timp o serie de progrese însem-

Alte caracteristici fizico-mecanice realizate la aceste tipuri de fibră sînt :

- modulul de elasticitate ridicat (circa 65 g/den) ;
- rezistența la nod foarte bună (circa 95%) ;
- rezistența la buclă ridicată (circa 90%) ;
- rezistența la îndoiri repetate ridicată (circa 200 000).

Unele fibre polipropilenice destinate pentru odgoane și frînghii se produc cu proprietăți superioare sisalului (Tabelul XXXIV.2).

TABELUL XXXIV.2

Caracteristicile comparative ale diferitelor tipuri de odgoane și frînghii

Caracteristici	Odgoane și frînghii din :		
	fibră scindată din folie	fir filamentar poli- propilenic	sisal
Rezistența, în t	8— 9	7,5	4,0
Alungire la rupere, în %	16—22	20—45	10—15
Greutatea a 100 m frînghie, în kg	26,8	29	42,5

Fibrele filamentare se fabrică într-un sortiment cuprinzînd fineți de 86, 210, 420, 630 și 840 den.

Fibrele și firele din polipropilenă au un preț de cost mai mic decît firele poliamidice, poliesterice și poliacrilonitrilice, funcție de prețul materiei prime.

XXXIV.5. Domeniile de utilizare a fibrelor poliolefinice

Datorită caracteristicilor deosebite în ceea ce privește rezistența mare, combinat cu alungirea la rupere mică și greutatea specifică redusă a fibrelor polietilenice, acestea au putut pătrunde cu succes într-o serie de sectoare dominate pînă în prezent de fibre naturale și sintetice.

Primul domeniu în care firele filamentare polietilenice au fost utilizate cu foarte bune rezultate este cel al frînghiilor și odgoanelor în mediu marin, avînd în vedere caracteristicile deosebite în ceea ce privește hidrofobia. De asemenea aceste fibre s-au utilizat pentru șezlonguri, umbrele de soare și perdele de soare.

Datorită reducerii masive a prețului fibrelor polietilenice înregistrate în ultimul timp, acestea și-au găsit diverse utilizări în agricultură. Astfel s-au realizat plase protectoare contra grindinii. Aceste plase au o durată de utilizare de minimum cinci ani, avînd în vedere că au fost supuse unui tratament special în ceea ce privește rezistența la lumină.

Printre alte domenii de utilizare industrială a fibrelor polietilenice, trebuie menționate diverse țesături de filtre, în special filtre care lucrează în medii puternic acide care ar ataca orice alt tip de fibră.

Fibrele polietilenice se mai utilizează la producerea de benzi pentru jaluzele și alte articole asemănătoare. S-au găsit o serie de utilizări pentru fibre polietilenice și în amestec cu o serie de fibre naturale, permițându-se astfel obținerea unor rezistențe îmbunătățite.

Posibilitățile de utilizare a monofilamentelor de polipropilenă corespund în linii mari celor ale monofilamentelor de polietilenă de joasă presiune. Trebuie menționat faptul că în toate cazurile în care este necesară o stabilitate la lumină se preferă utilizarea polietilenei. Spre deosebire de polietilenă, filamentele de polipropilenă au o rezistență mai mare și un punct de înmuiere mai ridicat, fiind deci preferate în acele domenii unde sînt necesare astfel de caracteristici [84, 85].

Polipropilena are o cristalinitate atît de ridicată încît la o stabilizare corespunzătoare poate fi utilizată la producerea periilor și măturilor.

În ultimul timp, fibrele polipropilenice au început să fie utilizate pe scară largă și acestea în special în S.U.A., la producerea covoarelor. Rezistența mare la frecare, rezistența la murdărire și posibilitatea curățirii ușoare, permit utilizarea acestei fibre pentru o serie de articole decorative.

În ultimul timp fibrele polipropilenice au început să fie utilizate și în sectorul tricotajelor. Aici ele se utilizează pentru lenjerie de corp, cît și pentru îmbrăcăminte exterioară, atît 100% cît și în amestec cu lînă sau bumbac. În amestec ele îmbunătățesc rezistența la frecare a produselor.

Produsele tricotate din fibre polipropilenice sînt rezistente la acțiunea insectelor și microbilor, putînd fi spălate la temperaturi ridicate fără apariția fenomenului de împîslire [86].

Pînă în prezent fibrele polipropilenice au fost utilizate în special pentru produse tricotate obișnuite. În prezent, s-au încheiat lucrări de cercetare pentru realizarea de amestecuri de fibre polipropilenice cu contracție normală, cu fibre cu contracție mărită sau amestecul de lînă cu fibre polipropilenice cu contracție mărită în vederea realizării unor fibre voluminoase. Realizarea fibrelor polipropilenice cu contracție mărită deschide noi și largi domenii de utilizare.

Deosebit de interesante și promițătoare sînt fibrele polipropilenice încrețite. În mod industrial se produc fire filamentare voluminoase încrețite de diferite tipuri. Aceasta în special în Japonia pentru îmbrăcăminte exterioară (filamente fine) și în S.U.A. pentru covoare (filamente groase).

În ultimul timp s-au realizat fibre speciale care permit o bună vopsire [87].

Trebuie subliniate în mod deosebit strădaniile de realizare de fibre de polipropilenă modificate. Modificarea polipropilenei se aplică pentru a îmbunătăți în special unele proprietăți, sau a-i conferi proprietăți noi [88]. O atenție deosebită se acordă încercărilor de a mări afinitatea polipropilenei pentru coloranți.

XXXIV.6. Încercări de vopsire a fibrelor polipropilenice

Dacă pentru celelalte fibre sintetice produse industrial în țară la noi (Relon, Melană și Terom) există procedee industriale corespunzătoare obținerii paletelor mari de nuanțe, a unui randament coloristic ridicat, a unor rezistențe acceptabile și a uniformității procesului de vopsire, pentru fibrele polipropilenice nou apărute, procesul de vopsire ridică încă probleme [89]. Lipsa unor grupe polare cu funcția de centru de vopsire și a permeabilității reduse printre coloranți, impun modificarea lor în scopul introducerii grupelor receptoare pentru coloranți sau a unor cantități mici de metal (Al, Cd, Ca, Mg, Ni, Pb, Sn, Ti, Zn) care formează complecși colorant-metal [90, 94]. Creșterea permeabilității prin acțiunea corpului electric de înaltă frecvență s-a dovedit a constitui o altă cale de activare a procesului de vopsire [89]. Posibilitatea vopsirii fibrelor polipropilenice nemodificate este încă limitată la nuanțe pastel sau medii și cu rezistență medie la lumină [95].

Luând în considerare faptul că pentru fibrele sintetice, coloranții de dispersie reprezintă o clasă general aplicabilă, cercetările au fost orientate spre utilizarea acestei clase de coloranți, asupra căreia câmpul electric de înaltă frecvență are o acțiune de dispersare și de uniformizare a procesului de vopsire.

XXXIV.7. Fibre poliolefinice din folii

Fibrele (benzile) de polipropilenă din folii de polipropilenă denumite și fibre sintetice de bast, deschid posibilități largi pentru înlocuirea fibrelor liberiene naturale a căror producție ca volum, calitate și preț nu sînt satisfăcătoare.

Prin utilizarea fibrelor, respectiv a benzilor din polipropilenă se deschide un sector larg de utilizare, care pînă acum era deținut de fibrele liberiene. Un factor important îl constituie faptul că costul mașinilor pentru producerea foliilor este mult mai redus decît costul mașinilor obișnuite cu filiere pentru producerea fibrelor sau firelor.

Pentru aceasta se utilizează două metode: prima metodă prevede tăierea foliei în benzi subțiri care se pot utiliza în țesătorie sub formă de fir (asemănător metodei de producere a firelor de hîrtie în S.U.A.), iar cea de a doua metodă constă în scindarea foliei în fibre cu formă neregulată, asemănătoare din multe puncte de vedere cu fibrele tehnice liberiene [96, 97].

Benzile din polipropilenă se pot utiliza cu succes la producerea dosului de covoare. De asemenea, aceste benzi respectiv fire, se utilizează pentru producerea sacilor. Acești saci au o bună stabilitate dimensională și se folosesc pentru ambalarea produselor alimentare, produselor minerale, chimicalelor, îngrășămintelor, fibrelor etc.

S-au elaborat metode de producere a sacilor, țesuți din benzi de poli-etenă de înaltă presiune care au o lățime de 3—10 mm [96]. Alungirea la rupere a acestora este de 20—25% față de 3% cît este la fibra de iută. Pentru a preveni o alunecare a benzilor, ele sînt supuse unui finisaj special. Costul acestor benzi este de circa 25—50% mai redus decît al fibrelor filate, ceea ce reprezintă un avantaj deosebit de important pentru realizarea acestui tip de produse care trebuie să fie cît mai ieftine.

Fibrele obținute prin scindare sînt destinate în primul rînd pentru înlocuirea sisalului la producerea odgoanelor, frînghiilor. Odgoanele și frînghiile realizate din aceste fibre ieftine sînt deosebit de rezistente, au o alungire redusă și au o suficientă rigiditate. În tabelul XXXIV.2 s-au arătat unele caracteristici comparative ale frînghiilor obținute din diverse tipuri de fibre.

Frînghiile obținute din fibre scindate din folii se remarcă prin alungire redusă. Acestea sînt destinate pentru plase de pescuit, plase pentru ridicat greutatea etc. [98, 99].

Bibliografie

1. * * * Comunicare C.I.R.F.S. în Textiles chimique nr. 4/1971, p. 1—3, nr. 5/1971, p. 1—5.
2. Zollinger, H. Chemiefasern, 21, nr. 5, 1971, p. 350.
3. Treiber, E. Chemiefasern, 17, nr. 5, 1967, p. 344.
4. Böhringer, H. Tekstilnaia promišlenosti, 26, nr. 11, 1966, p. 12.
5. Bolland, F. Chemiefasern, 13, nr. 1, 1963, p. 42 și 13, nr. 2, 1963, p. 106.
6. Behle, G. și Haas, H. Chemiefasern, 17, nr. 2, 1967, p. 134.
7. Puls, O. Physikalische Eigenschaften der Polyamiden in Hinblick auf die Anwendungsmöglichkeiten (prezentată la Dornbirn — Austria — 14—16.VI.1967, la a șasea Sesiune internațională în problema fibrelor chimice).
8. Biesser, H. și Hesse, R. Chemiefasern, 17, nr. 4, 1967, p. 262.
9. Calistru, Elena. Tehnologia fibrelor sintetice, București, Editura didactică și pedagogică, 1966, p. 18.
10. Schlack, P. ș.a. Chemische Textilfasern, Stuttgart, Enke Verlag, 1952, p. 208.
11. Hopf, H. ș.a. Die Polyamide, Berlin, Verlag Springer, 1954, p. 17.
12. Tippetts, E. A. Chemiefasern, 16, nr. 17, 1966, p. 533.
13. Nudnig, H. Textil Praxis, 22, nr. 3, 1967, p. 157.
14. Kajüter, E. Chemiefasern, 27, nr. 2, 1967, p. 139.
15. Simionescu, Cr. și Oprea Cl. Tratat de chimia compușilor macromoleculari, vol. I, București, M.E.I., Editura didactică și pedagogică, 1973, p. 68.
16. Simionescu, Cr. și Feldman, D. Tratat de chimia compușilor macromoleculari, vol. II, sub tipar, București, M.E.I., Editura didactică și pedagogică, 1974.
17. Lupu Al. și Bosică, S. Fibre sintetice, București, Editura tehnică, 1965.
18. Klare, H. ș.a. Synthetische Fasern aus Polyamiden-Technologie und Chemie, Berlin, Akad. Verlag, 1963.
19. Kummel, R. Melliand Textil Berichte, 35, 1954, p. 725.
20. Rogovin, Z. A. Osnovii himii i tehnologii proizvodstva himiceskih volokon, Moscova, Ghizleg prom, 1957.
21. Klare, H. Textil und Faserstofftechnik, 2, 1951, p. 131 și 2, 1952, p. 241.
22. Sadov, F. ș.a. Himiceskaia tehnologhiia voloknistih materialov, Moscova, Ghizlig prom. 1952, p. 755.
23. Kukin, G. N. Technologhiia voloknistih materialov, Moscova, 1949.
24. Tairov, ș.a. Oborudovanie zavod isskustoennih volokon, Moscova, Ghizleg prom. 1955.
25. Spurling, K. Textil u. Faserstofftechnik, 1953, p. 441.
26. Inderfurt, K. A. Nylon Technology, London, Ed. Mc. Graww Hiell, 19, 1953, pag. 117.
27. Fourné, Fr. Synthetische Faser, Stuttgart, Konradin Verlag, 1953.
28. * * * Textil S.S.R., 11, 1958, p. 339.
29. Bayer, O. Angew. Chem., 59, 1947, pg. 257 ; 16, 1962, p. 621.
30. Rogovin, Z. A. Osnovii himii i tehnologii proizvodstva himiceskih volokon, Tom. II, Moscova, Proizvodstva sinteticeskih volokon, 1964, p. 98.
31. Gregg, R. A. American Dyestuff Rep. S.U.A., 53, 1964, p. 38.
32. Lassy, T. Lezinger Bericht, nr. 15, oct. 1966, p. 22.

33. Röhrig, W. Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendungsgebiete von Elastomerfaden. Comunicare la Dornbirn (Austria), 14—16.VI.1967, Sesiune internațională fibre chimice.
34. Lumpp, K. Chemiefasern, 16, nr. 11, 1966, p. 872.
35. Breumniger, A. Melliand Textilberichte, 48, nr. 3, 1967, p. 253.
36. Eisinmann, K. H. Kunststoffe, 10, 1972, p. 638.
37. Berg, H. Chemiefasern Textilindustrie, 22, nr. 3, 1972, p. 215.
38. Mark, H. F. ș.a. Man Made Fibers Science and Technology, vol. I., New York, Interscience Publishers, 1967, p. 1.
39. Mark, H. F. ș.a. Encyclopedia of polymer Science and Technology, vol. 6. New York, Interscience Publis. 1967, p. 505.
40. Ludwig, H. Polyesterfasern — Chemie und Technologie, Berlin, Akademie Verlag, 1965.
41. Rozmarin, Gh. ș.a. Tehnologia fibrelor poliesterice, în manuscris, București, Editura tehnică, 1974.
42. Drăguș, C. și Ioan, Gh. Anvelope, lucrare de sinteză ICECHIM, Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, București, 1972, p. 79.
43. Gobarceva, V. O. Kolloidnyi Jurnal, 1, 1958, p. 38.
44. Mihailov, N. N. ș.a. Textilnaia prom. 2, 96, 1958, p. 96.
45. Vasiliev, I. V. Textilnaia promišlenosti, 27, 11, 1967, p. 11.
46. Rădulescu, S. ș.a. Prelucrarea textilă a fibrelor sintetice, București, Editura tehnică, 1962, p. 25.
47. Koch, P. A. Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie, 69, 6, 1967, p. 375.
48. Trevere, J. Physikalisch-technische Eigenschaften Hoechst, Frankfurt, R.F.G., 1964, (prospect în limba română).
49. * * * Die physikalischen Eigenschaften von Terylene Yorkshire, I.C.I. Harrogate, 1964, 5. p.
50. Schafers, G. ș.a. Chemiefasern, 16, 7, 1966, p. 559.
51. Calistru, E. Industria textilă nr. 5, 1973, pg. 265.
52. Schadel, M. Deutsche Textilchemik, 15, 8, 1965, p. 405.
53. Huschke, R. ș.a. Deutsche Textilchemik, 15, 8, 1965, p. 411.
54. * * * Ruber age, 103, 2, 1971, p. 61.
55. * * * Compararea tehnico-economică a cordului, viscoză, poliamidic de sticlă și de oțel, publicație CAER, anexa 8 T, 1969.
56. * * * Buletin informativ tehnico-științific, Uzina Danubiana, Nr. 2, 1967.
57. * * * Ruber age, 5, 1970, p. 72.
58. * * * Ruber World, 161, 6, 1970, p. 59.
59. * * * Kautschuk und Gummi, Kunststoffe, 6, 1965, p. 391.
60. * * * Revue général de Caoutchouc et des Plastiques 47, 1970, p. 285.
61. Desorte, A. Textiles chimiques, nr. 4, 1971, p. 4.
62. Alfrey J. Prince, J. Polymer Sci. 2, 1947, p. 101.
63. * * * Brevet S.U.A., 2, 123, 599 (1946).
64. * * * Ind. Eng. Chem. 37, 1945, p. 482.
65. Fourné, F. Chemiefasern, 21, nr. 5, 1971, p. 369.
66. Krasnov, E. P. ș.a. Faserforschung und Textiltechnik, 22, nr. 4, 1971, p. 703.
67. * * * Fibre artificiale și sintetice. Noutăți. număr special, Centrul de documentare al Ind. Petrolului și chimiei, iulie 1964, p. 43.
68. * * * Man-Made Textile Encyclopedie, New York, Textile Book Publishirs. Inc. 1959, Cap. I. p. 2.
69. Iukelson, I. I. Tehnologia sintezei organice de bază, București, Editura tehnică, 1960, p. 195.
70. Kirk, E. R. ș.a. Encyclopedia of chemical Tehnologhii, New York, Interscience Publish. Inc. 1967, p. 287.
71. Cociașu, G. A. ș.a. Materiale plastice-elastomeri-fibre sintetice, 11, 1971, p. 595.
72. * * * Materiale plastice, nr. 1, 1970, p. 36.

73. * * * Prospect Hoechst K.B. 13, 678.
74. Montermoso, J. C. Rubber Chem. Technol., 34, 1961, p. 1521.
75. * * * Prospect I.C.I. Fluor F 6a cf. 11.
76. * * * Ind. Chem. 49.536, 1962, p. 77.
77. Korşak, V. V. Progrese în chimia polimerilor, Bucureşti, Editura ştiinţifică, 1968, p. 214.
78. Zazulmia, M. N. ş.a. Himia i himiceskaia tehnologhia, 1, 1958, p. 137.
79. Ionescu Muscel, I., ş.a. Fibrele policlorvinilice în fabricaţia produselor textile, vol. I. Bucureşti, M.I.U. Centrul de documentare şi publicaţii tehnice, 1971, p. 19.
80. Roll, Manfred. Fibre artificiale şi sintetice noi şi utilizarea lor în industria textilă, Bucureşti, I.D.T., 1967, p. 27.
81. Greavu, V. Fibre textile din polipropilenă, vol. I. Bucureşti, Centrul de documentare şi publicaţii tehnice, M.I.U., 1973, p. 33.
82. * * * Prelucrarea fibrelor polipropilenice, Bucureşti, Institutul de cercetări textile, 1966, p. 17.
83. * * * Fibra polipropilenică. Fibre tip SE. SR. Polymer. Gruppo Montecatini, Milano (Italia), 1964, (prospect în limba italiană).
84. Natta, E. Neue Entwicklungen der Polypropylenfaser. Comunicare la Dornbirn (Austria), 14—16.VI.1967.
85. * * * Fibra propilenică. Aplicaţiuni industriale. Polymer Gruppo Montecatini, Milano (Italia), 1973 (prospect în limba italiană).
86. * * * Fibra propilenică Maglieria e calzeterie. Polymer Gruppo Montecatini, Milano (Italia), 1963.
87. * * * Fibra propilenică, Tingibile tipo D. R. Polymer Gruppo Montecatini, Milano (Italia), 1965.
88. Ost, P. Chemiefasern, 17, nr. 6, 1966, p. 480.
89. Vălu, F. ş.a. Buletinul Institutului Politehnic sub tipar, 1974.
90. * * * Spiner Weber Textil-Veredlung, 7, 1964, p. 66.
91. * * * American Dystuff Reporter, 54, nr. 4, 1965, p. 107.
92. Morozova, I. ş.a. Izv. vîss. ucceb. zav. Tehnologhii Textilnoi Prom. 1, 2, 1970, p. 41, p. 93.
93. Hartley, P. American Dystuff Rep., 5, 1966, p. 32.
94. * * * The Dyer, 2, 1960, p. 66.
95. Alkan, G. ş.a. Kolorisztikai Ertesitő, 14, 1972, p. 146.
96. Butovici, V. M. Textilnaia promîşlenosti, 27, 4, 1967, p. 27.
97. Ford, J. K. The Split-fibers situation-Man-Made textiles, 43, mai 1968, p. 26.
98. * * * Textile Welkly, 66, 1966, p. 593.
99. * * * Textile Recorder, 82, 1964, p. 61.